

PCT

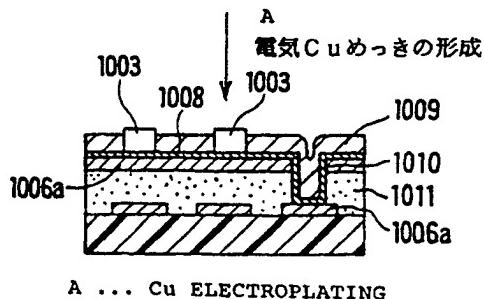
世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 H05K 3/18, 3/46, 1/09, C25D 5/18, C23C 18/34	A1	(11) 国際公開番号 WO00/16597 (43) 国際公開日 2000年3月23日(23.03.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05003		(72) 発明者；および (75) 発明者／出願人（米国についてのみ） 袁 本鎮(EN, Honchin)[JP/JP] 中井 通(NAKAI, Tohru)[JP/JP] 広瀬直宏(HIROSE, Naohiro)[JP/JP] 野田宏太(NODA, Kouta)[JP/JP] 〒501-0695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu, (JP) 沖 猛雄(OKI, Takeo)[JP/JP] 〒496-0807 愛知県津島市天王通り3-39 Aichi, (JP)
(22) 国際出願日 1999年9月14日(14.09.99)		(74) 代理人 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4F Osaka, (JP)
(30) 優先権データ 特願平10/259854 1998年9月14日(14.09.98) JP 特願平10/283435 1998年9月17日(17.09.98) JP 特願平10/288925 1998年9月24日(24.09.98) JP 特願平10/331200 1998年11月20日(20.11.98) JP 特願平10/334499 1998年11月25日(25.11.98) JP 特願平10/362962 1998年12月21日(21.12.98) JP 特願平11/95916 1999年4月2日(02.04.99) JP	(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について） イビデン株式会社(IBIDEN CO., LTD.)[JP/JP] 〒503-0917 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu, (JP)	(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
		添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: PRINTED WIRING BOARD AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称 プリント配線板およびその製造方法



(57) Abstract

A method for manufacturing a printed wiring board having a high-density wiring and a highly-reliable connection between conductor layers even if the annealing process is omitted because a conductor circuit made of an electroplating layer excellent in crystallinity and uniform electrodepositability and formed on a base sheet and a via hole are provided. The method comprising forming an interlayer resin insulating layer on a conductor wiring forming board, making an opening for making a via hole in the interlayer resin insulating layer, forming an electroless plating layer (1008) on the interlayer resin insulating layer, applying a resist film (1003) to the layer (1008), forming an electroplating film thereon, removing the resist film, and removing the electroless plating layer by etching so as to form a conductor wiring and a via hole characterized in that the electroless plating layer (1008) serves as a cathode, the plating metal serves as an anode, and electroplating is performed intermittently while maintaining the voltage between the anode and cathode at a constant value.

明細書

プリント配線板およびその製造方法

技術分野

本発明はプリント配線板、および、該プリント配線板の製造方法に関する。また、上記プリント配線板の製造に用いることのできるめっき方法、および、めっき液に関する。

背景技術

近年における電子機器の高機能化、小型化へのニーズの高まり、LSIの集積度の進展、部品の小型化、実装方式の変化により、プリント配線板においても、高密度配線に対する要求が高まりつつあり、これに伴って、3層以上の導体層を積層した、いわゆる多層配線基板の開発が広く行われている。

このような、多層配線基板に対する高密度化の要請から、いわゆるビルドアップ多層配線基板が注目されている。このビルドアップ多層配線基板は、例えば特公平4-55555号公報に開示されているような方法により製造される。すなわち、下層導体回路が形成されたコア基板上に、感光性樹脂からなる無電解めっき用接着剤を塗布し、これを乾燥したのち露光、現像処理することにより、バイアホール用開口を有する層間樹脂絶縁層を形成する。次いで、この層間樹脂絶縁層の表面を酸化剤等による処理にて粗化した後、該層間樹脂絶縁層上に薄付けの無電解銅めっき層を形成し、この上にめっきレジストを配設した後に、厚付けの電気銅めっき層を形成し、ついでめっきレジストを剥離し、エッチングして薄付けの無電解銅めっき層を除去することによりバイアホールを含む導体回路パターンを形成する。そして、このような工程を複数回繰り返すことにより、多層化したプリント配線板が製造されるのである。

このようなプリント配線板の製造工程において、電気銅めっき層の形成を、一般的な電気めっき法である直流電解法(DCめっき法)を用いて被めっき面に形成した場合、通常は、被めっき面の中央部に比べて端縁部に電流が集中しやすく、その結果、図6に示すように、被めっき面の中央部側のめっき厚さ t_{11} に比べて端縁部側のめっき厚さ t_{12} の方が厚くなり、電気銅めっき層の厚さは不均一にな

る傾向がある。

そして、上記被めっき面は、実際の製造では、プリント配線板の多数個を一体化した状態の大面積（具体的には、255～510mm角の範囲の面積のものが一般的であり、最大で1020mm角程度の面積のものもある。）をもつ基板

5 (ワークサイズ基板) の表面であるため、上記傾向は特に顕著になる。

プリント配線板を製造する場合には、上述したように導体回路を形成する電気銅めっき層の厚さが不均一であると、図7に示すように、プリント配線板の中央部側の導体層間の絶縁間隔 t_{13} に比べて、端縁部側の導体層間の絶縁間隔 t_{14} の方が薄くなり、プリント配線板のすべての部位で確実な絶縁性を得ようすると、導体層間に位置する絶縁層1101bの厚さを厚く形成せざるを得なくなり、これは高密度配線を行う上で好ましくないという問題点があった。

また、直流電解法によって形成した銅めっき層は、均一なつきまわり性を得るために有機系添加剤を加えるため、めっきの結晶性が低下してしまう。加えて、めっき内に存在する残留応力もかなり大きく、めっき層に亀裂等の欠陥が生じやすく、さらに、伸び率が低く、抗張力も高くなる傾向があることから、プリント配線板を製造するに際し、残留応力を低減するためのアニーリング処理工程が不可欠であった。

また、銅めっき層の厚さの均一化を図るための手段としては、電気めっきを行わずに無電解めっきのみによって厚付け銅めっき層を形成する方法も提案されている。しかしながら、無電解めっき法によって形成した厚付け銅めっき層は、めっき被膜中に添加剤などの多くの不純物が不可避的に混入し、展延性に劣る。このため、無電解めっき法によって厚付け銅めっき層を形成した場合には、配線や接続の信頼性が十分に得られず、これらについて高い信頼性を得るには、やはり上記アニーリング処理工程が必要不可欠である。

25 このため、このような問題を解決すべく定電流パルス電解法によって厚付け銅めっき層を形成する方法が提案されている。

定電流パルス電解法は、電流を一定に制御する方法であり、その代表的な電流波形が矩形波である。

さらに大別すると、カソード電流の供給（オン）および中断（オフ）を交互に

繰り返すことによって形成する矩形波パルスを用いて電流を制御する方法（P C めっき法：図 8 参照）と、カソード電流の供給およびアノード電流の供給を交互に反転させて繰り返すことによって周期的逆転波を用いて電流を制御するパルス一リバース電気めっき法（P R めっき法：図 9 参照）とがあり、いずれも直流電解法に比べて非定常拡散層の厚さを薄くできるため、平滑なめっき面が得られ、加えて、高いパルス電流密度（高過電圧）でめっきすることができるので、核発生が促進されて結晶粒が微細化し、結晶性に優れためっき層の形成が可能となる。
5 解法に比べて非定常拡散層の厚さを薄くできるため、平滑なめっき面が得られ、
加えて、高いパルス電流密度（高過電圧）でめっきすることができるので、核発
生が促進されて結晶粒が微細化し、結晶性に優れためっき層の形成が可能となる。
なお、この P R 電気めっき法としては、例えば、藤波らが開示した方法がある
10 （表面技術、「P R 電解法によるビアフィーリングの形成」、48 [6] (19
97)、p. 86—87）。

しかしながら、銅めっき層を P C めっき法で形成した場合には、銅めっき層の厚さは、直流めっき法に比べれば均一化が図れるものの、目標とする均一厚みのレベルには至らない（図 4 参照）。

一方、銅めっき層を P R めっき法で形成した銅めっき層は、P C めっき法で形成したものに比べると、その厚さの均一化がさらに図られるものの目標とする均一厚みのレベルに達しておらず、これに加えて、P R めっき法でめっきを行なう場合には、高価な電源装置を用いなければならないという問題があった。

上記したプリント配線板の製造工程において用いられる無電解めっきとしては、EDTA を錯化剤としたものが主流であり、例えば、特開昭 63-158156 号公報および特開平 2-188992 号公報（米国特許第 5055321 号明細書、米国特許第 5519177 号明細書）の実施例中に、このような無電解めっき液を使用して銅体回路を形成した例が記載されている。

ところが、EDTA を錯化剤としためっき液では、析出しためっき膜に圧縮応力（拡がろうとする力）が発生し、めっき膜が樹脂絶縁層から剥離してしまうと 25 いう問題が見られた。

さらに、直径 80 μm 以下の微細なバイヤホール内には、めっきが析出しないという問題も見られた。

また、従来のプリント配線板の製造工程においては、コア基板上に微細径の導体回路を形成することができなかつた。ここで、プリント配線板を構成するコア

基板の導体回路の形成方法について、図27を参照して説明する。コア基板としては、樹脂基板3330の両面に銅箔3331の付着された銅張積層板3330Aを用いる(図27(A)参照)。まず、このコア基板にドリルにより貫通孔3332を穿設する(図27(B)参照)。そして、めっき膜3333を均一に析出させることで貫通孔3332にスルーホール3336を形成する(図27(C)参照)。その後、めっき膜3333の形成された銅箔3331に対してパターンエッチングを施すことで、導体回路3334を形成する(図27(D)参照)。さらに、該導体回路3334上に層間絶縁層3350を形成してから、めっきにより導体回路3358を配置する(図27(E)参照)。

従来の製造方法を用いて行うこのような工程においては、銅箔3331の厚さは薄いものでも $18\mu m$ あり、この上に形成するめっき膜3333の厚さが $15\mu m$ あるため、合わせて $33\mu m$ となり、エッチングを施した際に、図27(D)に示すように導体回路3334の側部にアンダーカットができ、剥離しやすくなるため、導体回路を微細に形成することができなかつた。

さらに、図27(E)に示す層間樹脂絶縁層3350上の導体回路3358は、 $15\mu m$ 程度の厚さに形成されている。これに対して、コア基板3330上の導体回路3334は、 $33\mu m$ に形成されているため、層間樹脂絶縁層3350上の導体回路3358とコア基板3330上の導体回路3334とで、インピーダンスが大きく異なり、インピーダンス整合をとることが困難となって、高周波特性を高めることができなかつた。

また、上記したプリント配線板の製造工程においては、一般的な電気めっき法である直流電解法(DCめっき法)を用いて、被めっき面に銅めっきを形成した場合、バイアホール用の開口と導体回路を形成した部分と同じ厚さでめっき膜が付着してしまう。

このため、バイアホール部分の層間樹脂絶縁層には窪みが発生してしまう。また、バイアホール上にバイアホールを形成する、いわゆるスタックドビアと呼ばれる構造を形成することができないという問題点がある。

また、従来のプリント配線板は、以下の理由により、そのサイズや厚さが必要以上に大きくなってしまう等の問題があった。すなわち、図38(A)に示すよ

うに I C チップ 5290 を載置するためのパッケージ基板を構成するプリント配線板 5210 は、スルーホール 5236 を形成したコア基板 5230 に、層間樹脂絶縁層 5250、5350 と導体層 5258、5358 とを交互にビルドアップし、上面に I C チップ 5290 への接続用バンプ 5276U を配設し、下面側 5 にマザーボードに接続するためのバンプ 5276D を配設することにより形成されている。そして、上下の導体層間の接続は、バイアホール 5260、5360 を形成することにより行い、コア基板 5230 の I C チップ 5290 側のバイアホール 5260 とマザーボード側のバイアホール 5360 とは、スルーホール 5236 を介して接続が取られている。すなわち、該プリント配線板 5210 のコア基板 5230 の表面側、すなわち、図 38 (A) の B-B 横断面を示す図 38 10 (B) のように、スルーホール 5236 のランド 5236a に上層へのバイアホール接続用の内層パッド 5236b を付加し、該内層パッド 5236b にバイアホール 5260 を接続させていた。

しかしながら、図 38 (B) に示す従来技術のランド形状では、内層パッド 5 15 236b 相互の絶縁を保つためにスルーホールの間隔が大きくなり、これが、コア基板へのスルーホールの形成数を制限していた。

一方、パッケージ基板では、裏面側のバンプの数よりも表面のバンプが多く形成されている。これは、表面の複数のバンプからの配線が統合されながら裏面側のバンプへ接続されるためである。例えば、信号線と比較して低抵抗であること 20 の要求される電源線は、表面のバンプ (I C チップ側) にて 20 本であったものが、裏面 (マザーボード側) では、一本に統合される。

ここで、コア基板の表側に形成されるビルドアップ配線層と、裏側に形成されるビルドアップ配線層とで、同じペースで配線を統合できることが、上層のビルドアップ配線層と下層のビルドアップ配線層との層数を等しく、すなわち、層数 25 を最小にする上で好ましい。しかしながら、上述したように多層コア基板に形成し得るスルーホールの数は制限される。このため、従来技術のパッケージ基板においては、表側のビルドアップ配線層においてある程度配線を統合してから、多層コア基板のスルーホールを通して、裏側のビルドアップ配線層へ接続していた。すなわち、裏側のビルドアップ配線層では、配線の密度が下がっているため、本

來的に表側のビルドアップ配線層と同じだけの層数を必要としていない。しかし、表裏のビルドアップ配線層の層数を異ならしめると、非対称性から反りが発生するため、表裏の層数を同じにしていた。すなわち、多層コア基板に形成されるスルーホールの数が制限されるため、表側のビルドアップ配線層の層数を増やすなければならぬのに加えて、該層数の増えた表側と等しい層数に裏側のビルドアップ配線層を形成せねばならなかつた。

このように、従来技術の多層ヒルドアップ配線板（パッケージ基板）においては、ビルドアップ層の層数を増やしているため、上下層の接続の信頼性が低下するとともに、パッケージ基板のコストが上昇し、また、パッケージ基板のサイズ、厚さや重さが必要以上に大きくなってしまうという問題があつた。

また、ビルドアップ多層配線層がコア基板の片面に設けられている場合でも、ビルドアップ層が形成されている面の裏面配線設計の自由度を確保する必要があつた。

さらに、スルーホール 5236 とバイヤホール 5260 との接続を、上述したように内層パッド 5236b を介して接続するため、該プリント配線板内の配線長が長くなり、信号の伝達速度が遅くなつて、ICチップの高速化の要求に応えることが困難であつた。

発明の要約

本発明は、上記に鑑み、定電圧パルスめっき法によって、設備のコストを低く抑制し、被めっき面に、結晶性および均一電着性に優れた電気めっき膜を設ける電気めっき方法等を提供することを目的とする。

また、本発明は、めっき応力を低減することによりめっき膜と内層の剥離を防止することができ、微細なバイヤホールであつてもめっき膜を形成することが可能な無電解めっき液および該めっき液を使用した無電解めっき方法等を提供することを目的とする。

また、本発明は、高周波特性に優れた多層プリント配線板の製造方法等を提供することを目的とする。

また、本発明は、高価な装置を使用することなく、バイヤホールの電気めっき

による充填形成と、導体回路の形成とを同時に達成できる多層プリント配線板の製造方法等を提供することを目的とする。

また、本発明は、ビルドアップ層の層数を減らし得る多層プリント配線板、および、内部の配線長を短縮できる多層プリント配線板等を提供することを目的とする。

また、本発明は、内部の配線長を短縮できる多層ビルドアップ配線板等を提供することを目的とする。

第一群の本発明の第一の発明は、導電性を有する被めっき面に対して、電気めっきを施すにあたり、上記被めっき面をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、上記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とする電気めっき方法である。

第一群の本発明の第二の発明は、基体上に導体回路を有する回路板を電気めっきにより製造するにあたり、導電性を有する導体回路形成面をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、上記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とする回路板の製造方法である。

第一群の本発明の第三の発明は、基板上に形成された導電層にレジストを配設した後、電気めっきを施し、レジストを剥離した後にエッチングして上記導電層を除去することによって、導体配線を形成するプリント配線板の製造方法において、

上記導電層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、上記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とするプリント配線板の製造方法である。

第一群の本発明の第四の発明は、導体配線形成基板に層間樹脂絶縁層を設け、この層間樹脂絶縁層にバイアホール形成用の開口を形成し、さらに、この層間樹脂絶縁層上に無電解めっき層を形成し、この上にレジストを配設した後に、電気めっきを施し、レジストを剥離したのちにエッチングして無電解めっき層を除去することによって、導体配線およびバイアホールを形成するプリント配線板の製造方法において、

上記無電解めっき層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、上記アノ

ードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とするプリント配線板の製造方法である。

第一群の本発明の第五の発明は、基板上に銅被膜からなる回路を有する回路板であって、上記銅被膜の特性は、(a) その結晶性が、銅の(331)面のX線回折による半値幅が、0.3deg.未満であり、(b) 上記基体表面全体にわたって測定した上記銅被膜(電気めっき層)の厚さのばらつき((最大厚さ-最小厚さ)/厚さの平均)が0.4以下であることを特徴とする回路板である。

第一群の本発明の第六の発明は、基板上に銅被膜からなる配線を有するプリント配線板であって、上記銅被膜の特性は、(a) その結晶性が、銅の(331)面のX線回折による半値幅が、0.3deg.未満であり、(b) 上記基体表面全体にわたって測定した上記めっき層のめっき厚さのばらつき((最大厚さ-最小厚さ)/厚さの平均)が0.4以下であること特徴とするプリント配線板である。

第一群の本発明の第七の発明は、導体配線形成基板に層間樹脂絶縁層が形成され、さらにこの層間樹脂絶縁層上に銅被膜からなる導体配線が設けられ、この層間樹脂絶縁層に設けたバイアホールにより、上記導体配線固士が接続されたプリント配線板であつて、

上記銅被膜の特性は、(a) その結晶性が、銅の(331)面のX線回折による半値幅が、0.3deg.未満であり、(b) 上記基体表面全体にわたって測定した上記銅被膜(電気めっき層)の厚さのばらつき((最大厚さ-最小厚さ)/厚さの平均)が0.4以下であることを特徴とするプリント配線板である。

なお、パルス電気めっき法によって導体を形成するための従来技術としては、例えば、上述したような、PR電解法があるが、この従来技術は、電流を一定に制御するめっき法であり、電圧を制御する方法である定電圧パルスめっき法にとって、電気めっきを行うものではない。

第二群の本発明の第一の発明は、0.025~0.25mol/lのアルカリ性化合物、0.03~0.15mol/lの還元剤、0.02~0.06mol/lの銅イオン、および、0.05~0.30mol/lの酒石酸もしくはその塩を含む水溶液からなることを特徴とする無電解めっき液である。

第二群の本発明の第二の発明は、アルカリ性化合物、還元剤、銅イオン、酒石酸もしくはその塩、ならびに、ニッケルイオン、コバルトイオンおよび鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンを含む水溶液からなることを特徴とする無電解めっき液である。

5 第二群の本発明の第三の発明は、基材を上記第一または第二の発明の無電解めっき液に浸漬し、析出速度を、 $1 \sim 2 \mu\text{m}/\text{時間}$ に設定して無電解銅めっきを行うことを特徴とする無電解めっき方法である。

10 第二群の本発明の第四の発明は、樹脂絶縁基板を上記第一または第二の発明の無電解めっき液に浸漬し、析出速度を、 $1 \sim 2 \mu\text{m}/\text{時間}$ に設定して無電解銅めっきを行い、導体回路を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法である。

15 第二群の本発明の第五の発明は、粗化面が形成された樹脂絶縁基板上に少なくとも無電解めっき膜からなる導体回路が形成されたプリント配線板において、上記無電解めっき膜は、 $0 \sim +10 \text{ kg/mm}^2$ の応力を有することを特徴とするプリント配線板である。

20 第二群の本発明の第六の発明は、粗化面が形成された樹脂絶縁基板上に少なくとも無電解めっき膜からなる導体回路が形成されたプリント配線板において、上記無電解めっき膜は、粗化面に追従して形成されてなるとともに、粗化面の凸部では、粗化面の凹部に比べて無電解めっき膜の厚さが相対的に厚くなっていることを特徴とするプリント配線板である。

25 第二群の本発明の第七の発明は、下層導体回路が形成された基板上に層間樹脂絶縁層を介して上層導体回路が形成され、上記下層導体回路と上層導体回路がバイアホールを介して接続されたプリント配線板において、上記上層導体回路は少なくとも無電解めっき膜からなり、上記層間樹脂絶縁層には粗化面が形成され、上記無電解めっき膜は、粗化面に追従して形成されてなるとともに、バイアホール底部にも上記層間樹脂絶縁層上に形成された無電解めっき膜の $50 \sim 100\%$ の厚さの無電解めっき膜が形成されてなることを特徴とするプリント配線板である。

第二群の本発明の第八の発明は、樹脂絶縁基板上に少なくとも無電解めっき膜

からなる導体回路が形成されたプリント配線板において、

上記無電解めっき膜は、ニッケル、鉄およびコバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属ならびに銅からなることを特徴とするプリント配線板である。

5 第三群の本発明の第一の発明は、以下の(1)～(5)の工程を少なくとも含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

(1) 銅張積層板の銅箔をエッチングにより薄くする工程、

(2) 上記銅張積層板に貫通孔を穿設する工程、

(3) 上記銅張積層板にめっき膜を形成することで、該貫通孔内にスルーホール10を形成する工程、

(4) 上記銅張積層板表面の銅箔およびめっき膜をパターンエッチングして導体回路を形成する工程、

(5) 該導体回路上面に層間樹脂絶縁層と導体層とを交互に積層する工程。

15 第三群の本発明の第二の発明は、以下の(1)～(7)の工程を少なくとも含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

(1) 銅張積層板の銅箔をエッチングにより薄くする工程、

(2) 上記銅張積層板に貫通孔を穿設する工程、

(3) 上記銅張積層板に導体膜を形成する工程、

(4) 導体回路およびスルーホール非形成部にレジストを形成する工程、

20 (5) 上記レジスト非形成部にめっき膜を形成して導体回路およびスルーホールを形成する工程、

(6) 該レジストを剥離すると共に、レジスト下の導体膜および銅箔をエッティングにより除去する工程、

(7) 該導体回路上面に層間樹脂絶縁層と導体層とを交互に積層する工程。

25 第三群の本発明の第三の発明は、層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、各導体層間にバイアホールにて接続されたビルドアップ配線層が、コア基板の導体回路上に形成されてなる多層プリント配線板において、上記コア基板上の導体回路の厚さを、上記層間樹脂絶縁層上の導体層の厚さよりも $10 \mu m$ を超えて厚くしないことを技術的特徴とする多層プリント配線板である。

第三群の本発明の第四の発明は、銅張積層板の銅箱をエッティングにより薄くした後、その銅張積層板の銅箔をパターンエッティングして導体回路を形成し、ついで該導体回路上面に層間樹脂絶縁層と導体層とを交互に積層する多層プリント配線板の製造方法であって、上記コア基板上の導体回路の厚さを上記層間樹脂絶縁層上の厚さよりも $10 \mu\text{m}$ を超えない範囲に調整することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

第四群の本発明は、下層導体回路形成基板上に層間絶縁層を形成し、この層間絶縁層に開口を設け、上記層間絶縁層の表面および上記開口の内壁を導電化した後、この開口を電気めっきにて充填してバイアホールを形成するとともに、上層導体回路を形成する多層プリント配線板の製造方法において、上記電気めっきは、めっき液として、チオ尿素類、シアン化物およびポリアルキレンオキシドから選ばれる少なくとも1種以上の添加剤 $0.1 \sim 1.5 \text{ mmol/l}$ と金属イオンとを含有する水溶液を使用して行うことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

第五群の本発明の第一の発明は、層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、各導体層間がバイアホールにて接続されたビルドアップ配線層が、コア基板の両面に形成されてなる多層プリント配線板において、上記コア基板に形成されたスルーホールの貫通孔を塞ぐようにバイアホールが形成されたことを特徴とする多層プリント配線板である。

また、第五群の本発明の第二の発明は、以下の(1)～(4)の工程を少なくとも含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

- (1) コア基板にレーザにより直径 $200 \mu\text{m}$ 以下の貫通孔を穿設する工程、
- (2) 上記貫通孔内にめっきを施しスルーホールを形成する工程、
- (3) コア基板に、上記スルーホールへの開口を設けた層間樹脂絶縁層を形成する工程、
- (4) 上記層間樹脂絶縁層の開口にめっきを行うことで、スルーホールの貫通孔を塞ぐようにバイアホールを形成する工程。

第六群の本発明の第一の発明は、層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、各導体層間がバイアホールにて接続されたビルドアップ配線層が、コア基板の両

面に形成されてなる多層プリント配線板において、上記コア基板に形成されたスルーホールの直上に下層のバイアホールが配設され、その下層のバイアホールの直上に上層のバイアホールが配設されていることを特徴とする多層プリント配線板である。

- 5 第六群の本発明の第二の発明は、層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、各導体層間がバイアホールにて接続されたビルドアップ配線層が、コア基板の両面に形成されてなる多層プリント配線板において、上記コア基板に形成されたスルーホールには、充填剤が充填されるとともに該充填剤のスルーホールからの露出面を覆う導体層が形成されてなり、その導体層には下層のバイアホールが配設
10 され、その下層のバイアホールの直上に上層のバイアホールが配設されているこ
とを特徴とする多層プリント配線板である。

第六群の本発明の第三の発明は、層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、各導体層間がバイアホールにて接続されたビルドアップ配線層が、コア基板の両面に形成されてなる多層プリント配線板において、上記コア基板に形成されたスルーホールの貫通孔を塞ぐように下層のバイアホールが配設され、その下層のバイアホールの直上に上層のバイアホールが配設していることを特徴とするの多層プリント配線板である。

図面の簡単な説明

- 20 図1の(a)～(g)は、第一群の本発明のプリント配線板の製造方法を構成する工程のうち、導体回路を形成する工程を説明するための図である。

図2の(a)～(e)は、第一群の本発明のプリント配線板の製造方法を構成する工程のうち、プリント配線板を製造する工程を説明するための図である。

- 25 図3の(a)～(b)は、定電圧パルスめっき法における電流および電圧の波形の一例を示した図である。

図4は、直流めっき法、PCめっき法、PRめっき法および定電圧パルスめっき法の4種類の電気めっき法で電気銅めっき層を形成したときの均一電着性を評価した結果を示した図である。

図5は、定電圧パルスめっき法により形成した電気銅めっき層について、X線

回折パターンを測定した結果を示す図である。

図6は、従来の直流電解法によって絶縁基板上に電気銅めっき層を形成した場合を説明するための概略図である。

図7は、図6の方法により製造したプリント配線板を積層したときの問題点を
5 説明するための概略図である。

図8の(a)～(b)は、PCめっき法における電流及び電圧の波形の一例を示した図である。

図9の(a)～(b)は、PRめっき法における電流及び電圧の波形の一例を示した図である。

10 図10の(a)～(b)は、CMOS ICの製造工程を示す図である。

図11の(a)～(d)は、第二群の本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図12の(a)～(d)は、第二群の本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

15 図13の(a)～(d)は、第二群の本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図14の(a)～(c)は、第二群の本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

20 図15の(a)～(c)は、第二群の本発明のプリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図16は、第二群の本発明の方法により形成した無電解めっき膜の厚さを模式的に表す部分拡大断面図である。

図17の(A)～(E)は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

25 図18の(F)～(I)は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図19の(J)～(M)は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図20の(N)～(P)は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程

の一部を示す断面図である。

図21の(Q)～(S)は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図22の(T)～(U)は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程
5 の一部を示す断面図である。

図23は、本発明の多層プリント配線板を示す断面図である。

図24の(A)～(F)は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図25の(A)～(E)は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程
10 の一部を示す断面図である。

図26の(A)～(E)は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図27の(A)～(E)は、従来の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

15 図28の(a)～(d)は、第四群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図29の(a)～(d)は、第四群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

20 図30の(a)～(d)は、第四群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図31の(a)～(c)は、第四群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図32の(A)～(E)は、第五群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

25 図33の(F)～(I)は、第五群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図34の(J)～(M)は、第五群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図35の(N)～(Q)は、第五群の本発明の多層プリント配線板の製造工程

の一部を示す断面図である。

図36の(R)は、第五群の本発明の多層プリント配線板を示す断面図であり、図36の(S)は、図36の(R)のS-S線断面図である。

図37は、第五群の本発明の多層プリント配線板を示す断面図である。

5 図38の(A)は、従来の多層プリント配線板を示す断面図であり、図38の(B)は、図38の(A)のB-B線断面図である。

図39の(A)～(E)は、第六群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

10 図40の(F)～(J)は、第六群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図41の(K)～(O)は、第六群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図42の(P)～(T)は、第六群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

15 図43の(U)～(X)は、第六群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図44は、第六群の本発明の多層プリント配線板の断面図である。

図45は、第六群の本発明の多層プリント配線板の断面図である。

図46は、第六群の本発明の多層プリント配線板の断面図である。

20 図47(A)は、第六群の本発明の多層プリント配線板の構造を説明する説明図であり、図47(B)も、第六群の本発明の多層プリント配線板の構造を説明する説明図である。

図48(B)は、第六群の本発明の多層プリント配線板の構造の一例を説明する説明図である。

25 図49は、第六群の本発明の多層プリント配線板の断面図である。

図50は、第六群の本発明の多層プリント配線板の断面図である。

発明の詳細な開示

以下、本発明について詳述する。なお、特にことわりの無いいかぎり、本明細書

において、銅箔、導体層、導体回路の厚さは、平均の厚さであり、断面の光学顕微鏡写真、電子顕微鏡写真から厚さを測定する。

第一群の本発明の第一の発明は、導電性を有する被めっき面に対して、電気めっきを施すにあたり、上記被めっき面をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、上記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とする電気めっき方法である。

上記電気めっき方法において、断続的な電気めっきは、カソードおよびアノード間電圧の印加および中断を交互に繰り返して行うものであり、印加時間／中断時間が、0.01～100であり、印加時間が10秒以下かつ中断時間が 1×10^{-2} 秒以上であることが望ましい。

第一群の本発明の第二の発明は、基体上に導体回路を有する回路板を電気めっきにより製造するにあたり、導電性を有する導体回路形成面をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、上記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とする回路板の製造方法である。

上記回路板の製造方法において、断続的な電気めっきは、カソードおよびアノード間電圧の印加および中断を交互に繰り返して行うものであり、印加時間／中断時間が、0.01～100であり、印加時間が10秒以下かつ中断時間が 1×10^{-2} 秒以上であることが望ましい。

なお、上記回路には、パターン状の導体配線の他に電極や実装パッドなども含む。

第一群の本発明の第三の発明は、基板上に形成された導電層にレジストを配設した後、電気めっきを施し、レジストを剥離した後にエッチングして上記導電層を除去することによって、導体配線を形成するプリント配線板の製造方法において、

上記導電層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、上記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とするプリント配線板の製造方法である。

第一群の本発明の第四の発明は、導体配線形成基板に層間樹脂絶縁層を設け、この層間樹脂絶縁層にバイアホール形成用の開口を形成し、さらに、この層間樹

脂絶縁層上に無電解めっき層を形成し、この上にレジストを配設した後に、電気めっきを施し、レジストを剥離したのちにエッチングして無電解めっき層を除去することによって、導体配線およびバイアホールを形成するプリント配線板の製造方法において、

- 5 上記無電解めっき層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、上記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とするプリント配線板の製造方法である。

上記プリント配線板の製造方法では、層間樹脂絶縁層の表面に金属層が形成されてもよい。

- 10 上記第三および第四の発明における断続的な電気めっきは、カソードおよびアノード間電圧の印加および中断を交互に繰り返して行うものであり、印加時間／中断時間が、0.01～100であり、印加時間が10秒以下かつ中断時間が 1×10^{-2} 秒以上であることが望ましい。

第一群の本発明の第五の発明は、基板上に銅被膜からなる回路板であって、上記銅被膜の特性は、(a) その結晶性が、銅の(331)面のX線回折による半値幅が、0.3deg.未満であり、(b) 上記基体表面全体にわたって測定した上記銅被膜(電気めっき層)の厚さのばらつき((最大厚さ-最小厚さ)/厚さの平均)が0.4以下であることを特徴とする回路板である。

上記回路板において、上記銅被膜の特性は、伸び率が7%以上であることが望ましい。

第一群の本発明の第六の発明は、基板上に銅被膜からなる配線を有するプリント配線板であって、上記銅被膜の特性は、(a) その結晶性が、銅の(331)面のX線回折による半値幅が、0.3deg.未満であり、(b) 上記基体表面全体にわたって測定した上記めっき層のめっき厚さのばらつき((最大厚さ-最小厚さ)/厚さの平均)が0.4以下であること特徴とするプリント配線板である。

第一群の本発明の第七の発明は、導体配線形成基板に層間樹脂絶縁層が形成され、さらにこの層間樹脂絶縁層上に銅被膜からなる導体配線が設けられ、この層間樹脂絶縁層に設けたバイアホールにより、上記導体配線固士が接続されたプリ

ント配線板であって、

上記銅被膜の特性は、(a) その結晶性が、銅の(331)面のX線回折による半値幅が、0.3deg.未満であり、(b) 上記基体表面全体にわたって測定した上記銅被膜(電気めっき層)の厚さのばらつき((最大厚さー最小厚さ)/

5 厚さの平均)が0.4以下であることを特徴とするプリント配線板である。

上記第六および第七の発明における銅被膜の特性は、伸び率が7%以上であることが望ましい。

第一群の本発明は、半導体装置やプリント配線板の導体配線などを形成するための方法であり、被めっき面をカソード、めっき被着金属をアノードとし、アノードとカソードとの間の電圧を一定として、めっき金属イオンが存在するめっき液中にて断続的な電気めっきを行う電気めっき方法である。

このような断続的な電気めっきにより、めっき厚さが均一になる。この理由は、めっき付着量が多くなる傾向のある被めっき面の端縁部やバイアホールの孔の周りの部分では、めっき膜がアノード側に瞬間に流れるスパイク電流によって優先的に溶解する一方、めっき付着量が少なくなる傾向のある被めっき面の中央部やバイアホールの孔の内部の部分には、カソード側に瞬間に流れるスパイク電流によって他の部分と同様にめっきが析出する結果として、優れた均一電着性が得られるものと考えられる。

また、断続的な電気めっきにより、めっき膜の結晶性が高くなる。この理由は、電圧印加の中斷により、被めっき面の界面近傍の金属イオンが拡散してその濃度が常に一定となり、析出しためっき膜の結晶格子に欠陥が生じないため結晶性が高くなるものと推定される。

第一群の本発明の定電圧パルスめっき法では、めっき膜の厚さを一定にすることができるため、半導体素子、プリント配線板などの回路板の導体配線の厚さを一定にすることが可能である。このため、インピーダンスを整合しやすく、また、層間樹脂絶縁層の膜厚を均一にできるため、層間絶縁性に優れる。さらに、結晶性に優れ、伸び率も高いために、めっき残留応力が低くなり、微細パターンでも剥がれにくくなる。このため、配線の接続信頼性に優れるのである。

上記断続的な電気めっきは、カソードおよびアノード間電圧の印加および中斷

を交互に繰り返して行うものであり、印加時間／中断時間が、0.01～100であり、印加時間が10秒以下かつ中断時間が 1×10^{-12} 秒以上であることが望ましい。印加時間が10秒を超えると、通常の直流電気めっきと同様、膜厚が不均一となり、また中断時間が 1×10^{-12} 秒未満では、金属イオンの拡散が不5 充分であり、結晶性が低下してしまうからである。印加時間／中断時間は、0.1～1.0が最適である。

上記電気めっきとしては、銅めっき、ニッケルめっき、コバルトめっき、スズめっき、金めっきが望ましい。

銅めっき液としては、硫酸と硫酸銅の水溶液を使用することが望ましい。また、10 ニッケルめっき液としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ほう酸の水溶液を使用できる。さらに、コバルトめっきとしては、塩化コバルト、塩基性炭酸コバルト亜リン酸の水溶液を使用できる。スズめっき液としては、塩化スズの水溶液を使用できる。また、金めっきとしては、塩化金、シアン化金カリウムからなる水溶液を使用できる。

15 電気めっき液には、光沢剤などの添加剤を加える必要がないため、めっき被膜の結晶性に優れる。

アノードであるめっき被着金属としては、ボール状、柱状のものなどを使用することができる。

第一群の本発明の回路板の製造方法について説明する。

20 回路板の基体としては、金属、半導体、樹脂、セラミック基板などを使用することができる。

まず、この基体の表面を電気めっきできるように導電化する。樹脂基板やセラミック基板の場合の導電化の方法としては、無電解めっき膜やスパッタリングにより金属膜を設ける。または樹脂中に金属コロイドや金属粉を混入させておく方25 法でもよい。

このように表面を導電化した基体に必要に応じてレジストを設ける。レジストから露出した導電化面にめっきが被着する。

この基体を電気めっき液中に浸漬し、基体をカソード、めっき被着金属をアノードとして、断続的に電気めっきするのである。

第一群の本発明において、回路板を特にプリント配線板とした場合の製造方法について説明する。

基板としては、樹脂またはセラミック基板などの絶縁基板を使用することができる。

- 5 上記樹脂基板としては、纖維質基材に熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂および熱可塑樹脂の複合体を含浸させたプリプレグを積層した絶縁基板、または、このようなプリプレグと銅箔を載置し、これを加熱プレスした銅張積層板などを使用することができる。

- 10 上記纖維質基材としては、ガラスクロス、アラミド纖維布などを使用することができる。

この絶縁基板上にPd触媒などの無電解めっき触媒を付与し、無電解めっき層を形成する。銅張積層板を使用する場合は、銅箔がそのままカソードとして使用できる。

- 15 この上にめっきレジストを配設する。めっきレジストは、感光性ドライフィルムを貼付した後、露光、現像処理により形成する方法や、液状レジストを塗布した後に、露光、現像処理により形成する方法がある。

このめっきレジストから露出した無電解めっき層などの導電層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとして断続的に電気めっきを施して、導体配線を設ける。

- 20 ついで、めっきレジストを剥離した後にエッチングして無電解めっき層などの導電層をエッティング液によって除去し、導体配線を形成する。

上記エッティング液としては、硫酸-過酸化水素、塩化第二鉄、塩化第二銅、過硫酸アンモニウムなどの水溶液を使用できる。

多層化したプリント配線板を製造する場合は以下の方法による。

- 25 導体配線形成基板に層間樹脂絶縁層を設け、この層間樹脂絶縁層にバイアホール形成用の開口を形成する。開口は、露光、現像処理、またはレーザ光を照射することにより設ける。

上記層間樹脂絶縁層としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の一部を感光化した樹脂、または、これらの複合樹脂などを採用できる。

上記層間樹脂絶縁層は、未硬化の樹脂を塗布して形成してもよく、また、未硬化の樹脂フィルムを熱圧着して形成してもよい。さらに、未硬化の樹脂フィルムの片面に銅箔などの金属層が形成された樹脂フィルムを貼付してもよい。このような樹脂フィルムを使用する場合は、バイアホール形成部分の金属層をエッチングした後、レーザ光を照射して開口を設ける。

上記金属層が形成された樹脂フィルムとしては、樹脂付き銅箔などを使用できる。

上記層間樹脂絶縁層としては、無電解めっき用接着剤層を使用できる。上記無電解めっき用接着剤としては、硬化処理された酸または酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸または酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に蛸つぼ状のアンカーからなる粗化面を形成できるからである。

上記無電解めっき用接着剤において、特に硬化処理された上記耐熱性樹脂粒子としては、①平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、②平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させた凝集粒子、③平均粒径が $2\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、④平均粒径が $2\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末の表面に平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末または無機粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子、⑤平均粒径が $0\text{. }1\sim0\text{. }8\text{ }\mu\text{m}$ の耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が $0\text{. }8\text{ }\mu\text{m}$ を超える $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粉末との混合物、⑥平均粒径が $0\text{. }1\sim1\text{. }0\text{ }\mu\text{m}$ の耐熱性粉末樹脂粉末などを用いることが望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。

粗化面の深さは、 $R_{max}=0\text{. }01\sim20\text{ }\mu\text{m}$ が望ましい。密着性を確保するためである。特にセミアディティブ法では、 $0\text{. }1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ が望ましい。密着性を確保しつつ、無電解めっき膜を除去できるからである。

上記酸または酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂としては、「熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」または「感光性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」からなるものが望ましい。前者については耐熱性が高く、後者についてはバイアホール用の開口をフォトリソグラフィーにより形成できるからで

ある。

上記熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂などを使用できる。また、感光化する場合は、メタクリル酸やアクリル酸などと熱硬化基とをアクリル化反応させる。特にエポキシ樹脂のアクリレートが最適で
5 ある。

上記エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型などのノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変成した脂環式エポキシ樹脂などを使用することができる。

上記熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルfonyl (PES)、ポリスルfonyl (PSF)、ポリフェニレンスルfonyl (PPS)、ポリフェニレンサルファイド (PPES)、ポリフェニルエーテル (PPE)、ポリエーテルイミド (PI)、フッ素樹脂などを使用できる。

熱硬化性樹脂（感光性樹脂）と熱可塑性樹脂の混合割合としては、熱硬化性樹脂（感光性樹脂）／熱可塑性樹脂 = 95 / 5 ~ 50 / 50 が望ましい。耐熱性を
15 損なうことなく、高い韌性値を確保できるからである。

上記耐熱性樹脂粒子の混合重量比は、耐熱性樹脂マトリックスの固形分に対して 5 ~ 50 重量% が望ましい。より望ましくは 10 ~ 40 重量% である。

耐熱性樹脂粒子は、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂）、エポキシ樹脂などが望ましい。

20 さらに、この層間樹脂絶縁層上（樹脂付き銅箔の場合は銅箔上にも）に開口表面も含めて無電解めっき層を形成し、この上にレジストを配設した後に、電気めっきを施し、導体配線およびバイアホールを設ける。

上記無電解めっき層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、上記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行う。

25 ついで、レジストを剥離したのちにエッチングして無電解めっき層を除去する。
第一群の本発明の電気めっき方法により得られた回路板、および、プリント配線板は、その導体配線、導体回路が銅被膜である場合、その特性は以下の条件
(a) (b) を満たすことが必要である。

すなわち、(a) その結晶性が、銅の (331) 面の X 線回折による半値幅が、

0. 3 d e g. 未満であり、

(b) 上記基体表面全体にわたって測定した上記銅被膜（電気めっき層）のめつき厚さのばらつき（（最大厚さ－最小厚さ）／厚さの平均）が0. 4以下である。

上記銅の（331）面のX線回折による半値幅が、0. 3 d e g. 以上の場合
5 は、残留応力が大きくなり、微細パターンの場合は、剥離する可能性があり、また、ばらつき（（最大厚さ－最小厚さ）／厚さの平均）が0. 4を超えると、インピーダンス整合が困難になるからである。

なお、銅の（331）面を選択した理由は、X線回折の結果で、結晶性の変化が最も顕著に現れる面だからである。

10 また、上記銅被膜の伸び率は、7%以上であることが望ましい。上記伸び率が7%未満では冷熱衝撃時においてクラックが発生しやすいからである。

また、第一群の本発明においては、銅の純度が99. 8%以上と極めて高い。そのため、銅の持っている本来の属性を示し、伸び率に優れる。

上記回路板としては、プリント配線板、I Cチップ、LSIなどの半導体素子
15 などが挙げられる。

第二群の本発明の第一の発明は、0. 025～0. 25 mol/lのアルカリ性化合物、0. 03～0. 15 mol/lの還元剤、0. 02～0. 06 mol/lの銅イオン、および、0. 05～0. 30 mol/lの酒石酸もしくはその塩を含む水溶液からなることを特徴とする無電解めっき液である。
20

第二群の本発明の第二の発明は、アルカリ性化合物、還元剤、銅イオン、酒石酸もしくはその塩、ならびに、ニッケルイオン、コバルトイオンおよび鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンを含む水溶液からなることを特徴とする無電解めっき液である。

25 上記第一および第二の発明の無電解めっき液の比重は、1. 02～1. 10であることが望ましい。

また、これら無電解めっき液の温度は、25～40°Cであることが望ましい。さらに、これら無電解めっき液の銅の析出速度は、1～2 μm/時間であることが望ましい。

第二群の本発明の第三の発明は、基材を上記第一または第二の発明の無電解めっき液に浸漬し、析出速度を、 $1 \sim 2 \mu\text{m}/\text{時間}$ に設定して無電解銅めっきを行うことを特徴とする無電解めっき方法である。

上記無電解めっき方法において、上記基材の表面は、粗化面が形成されている
5 ことが望ましい。

第二群の本発明の第四の発明は、樹脂絶縁基板を上記第一または第二の発明の無電解めっき液に浸漬し、析出速度を、 $1 \sim 2 \mu\text{m}/\text{時間}$ に設定して無電解銅めっきを行い、導体回路を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法である。

10 第二群の本発明の第五の発明は、粗化面が形成された樹脂絶縁基板上に少なくとも無電解めっき膜からなる導体回路が形成されたプリント配線板において、上記無電解めっき膜は、 $0 \sim +10\text{kg/mm}^2$ の応力を有することを特徴とするプリント配線板である。

15 第二群の本発明の第六の発明は、粗化面が形成された樹脂絶縁基板上に少なくとも無電解めっき膜からなる導体回路が形成されたプリント配線板において、上記無電解めっき膜は、粗化面に追従して形成されてなるとともに、粗化面の凸部では、粗化面の凹部に比べて無電解めっき膜の厚さが相対的に厚くなっていることを特徴とするプリント配線板である。

20 ここでいう凹部、凸部は、一次アンカーの凹凸であり、凸部に形成されている二次アンカー等をいうものではない（図16参照）。

第二群の本発明の第七の発明は、下層導体回路が形成された基板上に層間樹脂絶縁層を介して上層導体回路が形成され、上記下層導体回路と上層導体回路がバイアホールを介して接続されたプリント配線板において、上記上層導体回路は少なくとも無電解めっき膜からなり、上記層間樹脂絶縁層には粗化面が形成され、上記無電解めっき膜は、粗化面に追従して形成されてなるとともに、バイアホール底部にも上記層間樹脂絶縁層上に形成された無電解めっき膜の $50 \sim 100\%$ の厚さの無電解めっき膜が形成されてなることを特徴とするプリント配線板である。

第二群の本発明の第八の発明は、樹脂絶縁基板上に少なくとも無電解めっき膜

からなる導体回路が形成されたプリント配線板において、

上記無電解めっき膜は、ニッケル、鉄およびコバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属ならびに銅からなることを特徴とするプリント配線板である。

- 上記第二群の本発明の第八の発明のプリント配線板において、上記ニッケル、
5 鉄およびコバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の含有量は、0.
1～0.5重量%であることが望ましい。

第二群の本発明の第一の発明の無電解めっき液は、0.025～0.25mol／lのアルカリ性化合物、0.03～0.15mol／lの還元剤、0.02～0.06mol／lの銅イオン、および、0.05～0.3mol／lの酒石酸もしくはその塩を含む水溶液からなることを特徴とする。
10

また、第二群の本発明の第二の発明の無電解めっき液は、アルカリ性化合物、還元剤、銅イオン、酒石酸もしくはその塩、ならびに、ニッケルイオン、コバルトイオンおよび鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンを含む水溶液からなることを特徴とする。

15 これら無電解めっき液は、酒石酸またはその塩を使用しているため、析出するめっき膜中への水素の取込み量が少なく、その結果めっき膜に引っ張り応力が発生し、その絶対値も従来の場合（EDTAを錯化剤とした場合）と比較して小さく、適度の値であるため、めっき膜は基材に密着し、その結果めっき膜と基材との間の剥離が生じにくい。

20 また、アルカリ性化合物を0.025～0.25mol／l、還元剤を0.03～0.15mol／lに調整することにより、めっき析出速度を1～2μm／時間に低減させることができる。従って、この無電解めっき液を用いてバイアホール用開口にめっき膜を形成する場合、銅イオンを上記バイアホール用開口内に充分に拡散させることができ、微細なバイアホール内にも充分な厚さのめっき膜
25 を形成することができる。

上記第二群の本発明の第二の発明の無電解めっき液は、酒石酸またはその塩に加え、ニッケルイオン、コバルトイオンおよび鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンを含んでいるので、水素の発生を抑制し、その結果めっき膜に適度の引っ張り応力が発生して基材に密着するため、めっき膜の剥離

が生じにくい。

これら無電解めっき液の比重は、1.02～1.10に調整されていることが望ましい。微細なバイアホール用開口内にもめっき膜を析出させることができるからである。

5 また、これら無電解めっき液の温度は、25～40°Cであることが望ましい。温度が高すぎると析出速度が早くなってしまい、微細なバイアホール用開口内にめっき膜を析出させることが困難となり、一方、25°C未満では、所望の厚さのめっき膜を析出させるのに時間がかかり過ぎるため実用的でないからである。

さらに、上記無電解めっき液中には、0.01～0.05重量%のニッケルイ
10 オン、鉄イオン、コバルトイオン等を含むことが望ましい。

ニッケルイオン等の濃度を上記範囲に設定することにより、上記ニッケル、鉄およびコバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属の含有量を、
0.1～0.5重量%とすることができ、硬度が高く、かつ、樹脂絶縁層との密着性に優れためっき膜を形成することができるからである。

15 上記第二群の本発明の第一の発明の無電解めっき液において、上記アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等が挙げられる。

上記還元剤としては、例えば、ホルムアルデヒド、次亜リン酸ナトリウム、N
a B H₄、ヒドラジン等が挙げられる。

20 上記銅イオンを形成するための化合物としては、例えば、硫酸銅、塩化銅等が挙げられる。

上記酒石酸の塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられ、これらの塩は、2個のカルボキシル基のうち、1個のみが上記金属により置換された塩であってもよく、2個とも上記金属により置換された塩であってもよい。

25 上記第二群の本発明の第二の発明の無電解めっき液において、上記ニッケルイオンを形成するための化合物としては、例えば、塩化ニッケル、硫酸ニッケル等が挙げられ、上記コバルトイオンを形成するための化合物としては、例えば、塩化コバルト等が挙げられ、上記鉄イオンを形成するための化合物としては、塩化鉄等が挙げられる。

第二群の本発明の第三の発明は、基材を上記した無電解めっき液に浸漬し、析出速度を上記した $1 \sim 2 \mu\text{m}/\text{時間}$ に設定して無電解銅めっきを行う無電解めっき方法であり、

第二群の本発明の第四の発明は、樹脂絶縁基板を上記した無電解めっき液に浸漬し、上記した無電解銅めっき方法により導体回路を形成するプリント配線板の製造方法である。

ここで、上記樹脂絶縁基板とは、導体回路が形成されていない樹脂絶縁基板のみでなく、導体回路が形成され、その上にバイアホール用開口を有する層間樹脂絶縁層が形成された樹脂絶縁基板をも意味するものとする。

上記無電解めっき方法または上記プリント配線板の製造方法において、上記基材や上記樹脂絶縁基板を構成する樹脂絶縁層の表面は、粗化面が形成されていることが望ましい。

粗化面は凹部と凸部とからなり、めっき膜はこの凹凸をトレースして形成されるが、粗化面の凸部では、粗化面の凹部に比べて無電解めっき膜の厚さが相対的に厚くなっているため、以下のような利点を有するからである。

すなわち、無電解めっき膜形成後に、めっきレジストを設け、続いて電気めっきを行って厚いめっき膜を形成し、めっきレジストを除去してめっきレジスト下の無電解めっき膜をエッチング除去する、いわゆるセミアディティブ法では、凹部の無電解めっき膜が凸部に比べて相対的に薄い方がエッチングしやすく、このエッチングにより容易にめっき膜全体を完全に除去することができるので、エッチング残りが発生することではなく、形成した回路間の絶縁信頼性にも優れる。

上記第二群の本発明の第四の発明のプリント配線板の製造方法により製造されたプリント配線板は、以下のような特性を有する。

すなわち、第二群の本発明の第五の発明のプリント配線板は、粗化面が形成された樹脂絶縁基板上に少なくとも無電解めっき膜からなる導体回路が形成され、上記無電解めっき膜は、 $0 \sim +10 \text{ kg/mm}^2$ の応力を有する。

ここで、上記応力の値は+であるので、上記めっき膜には、引っ張り応力が発生している。この応力はスパイラル応力計（山本めっき社製）を用いて測定することができる。

また、このような応力の範囲ではめっき膜にふくれや剥がれが生じないため、導体回路の接続信頼性に優れる。

第二群の本発明の第六の発明のプリント配線板は、粗化面が形成された樹脂絶縁基板上に少なくとも無電解めっき膜からなる導体回路が形成され、上記無電解めっき膜は、粗化面に追従して形成されてなり、粗化面の凸部では、粗化面の凹部に比べて無電解めっき膜の厚さが相対的に厚く（すなわち、粗化面の凹部では、粗化面の凸部に比べて無電解めっき膜の厚さが相対的に薄く）なっていることを特徴とするプリント配線板である。

従って、上記したセミアディティブ法により導体回路を形成する場合、粗化面を構成する凹凸のうち、凹部の無電解めっき膜の厚さが凸部のそれより相対的に薄く、凹部のめっき膜を容易にかつ完全に除去することができるので、エッティングを行った際にエッティング残りが発生することなく、形成した回路間の絶縁信頼性にも優れる。

第二群の本発明の第七の発明のプリント配線板は、下層導体回路が形成された基板上に層間樹脂絶縁層を介して上層導体回路が形成され、上記下層導体回路と上層導体回路がバイアホールを介して接続されており、上記上層導体回路は少なくとも無電解めっき膜からなり、上記層間樹脂絶縁層には粗化面が形成され、上記無電解めっき膜は、粗化面に追従して形成されてなるとともに、バイアホール底部にも上記層間樹脂絶縁層上に形成された無電解めっき膜の50～100%の厚さの無電解めっき膜が形成されてなる。

上記プリント配線板は、上記無電解めっき液を用いてプリント配線板を製造しているので、直径が80μm以下の微細なバイアホール用開口であっても、その底面に充分な厚さを有するめっき膜が析出し、バイアホールの形成が可能となるのである。

第二群の本発明の第八の発明のプリント配線板は、樹脂絶縁基板上に少なくとも無電解めっき膜からなる導体回路が形成されており、上記無電解めっき膜は、ニッケル、鉄およびコバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属ならびに銅からなることを特徴とする。

これらの金属塩の添加は、めっき膜中への水素の取込みを妨害し、めっきの圧

縮応力を低減させるため、樹脂絶縁層との密着性に優れためっき膜となるからである。また、これらの金属は銅との合金をつくり硬度を高くすることができるため、樹脂絶縁層との密着性をさらに向上させることができる。

上記ニッケル、鉄およびコバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属の含有量が、0.1～0.5重量%である場合に、硬度が高く、かつ、樹脂絶縁層との密着性に優れためっき膜が形成される。

次に、第二群の本発明のプリント配線板を製造する方法をセミアディティブ法を例にとり説明する。

(1) まず、コア基板の表面に内層銅パターン（下層導体回路）が形成された基板を作製する。

このコア基板に対する導体回路を形成する際には、銅張積層板を特定パターン状にエッチングする方法、ガラスエポキシ基板、ポリイミド基板、セラミック基板、金属基板などの基板に無電解めっき用接着剤層を形成し、この無電解めっき用接着剤層表面を粗化して粗化面とした後、無電解めつきを施す方法、または、上記粗化面全体に無電解めつきを施し、めっきレジストを形成し、めっきレジスト非形成部分に電解めつきを施した後、めっきレジストを除去し、エッチング処理を行って、電解めつき膜と無電解めつき膜からなる導体回路を形成する方法（セミアディティブ法）などを用いることができる。

さらに、上記配線基板の導体回路の表面には、粗化面または粗化層を形成することができる。

ここで、上記粗化面または粗化層は、研磨処理、エッチング処理、黒化還元処理およびめつき処理のうちのいずれかの方法により形成されることが望ましい。

これらの処理のうち、黒化還元処理を行う際には、NaOH (20g/l)、NaClO₂ (50g/l)、Na₃PO₄ (15.0g/l) を含む水溶液からなる黒化浴（酸化浴）、および、NaOH (2.7g/l)、NaBH₄ (1.0g/l) を含む水溶液からなる還元浴を用いて粗化面を形成する方法が望ましい。

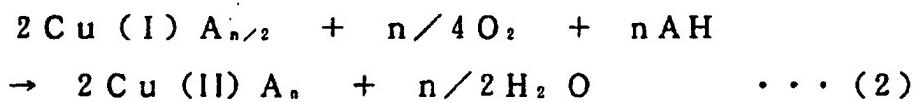
また、めつき処理により粗化層を形成する際には、硫酸銅 (1～40g/l)、硫酸ニッケル (0.1～6.0g/l)、クエン酸 (10～20g/l)、次亜

リン酸ナトリウム（10～100g/l）、ホウ酸（10～40g/l）、界面活性剤（日信化学工業社製、サーフィノール465）（0.01～10g/l）を含むpH=9の無電解めっき浴にて無電解めつきを施し、Cu-Ni-P合金からなる粗化層を形成する方法が望ましい。

5 この範囲で析出する被膜の結晶構造は針状構造になるため、アンカー効果に優れるからである。この無電解めつき浴には上記化合物に加えて錯化剤や添加剤を加えてもよい。

また、エッティング処理によって粗化層を形成する方法として、第二銅錯体および有機酸からなるエッティング液を酸素共存下で作用させ、導体回路表面を粗化す
10 る方法が挙げられる。

この場合、下記の式（1）および式（2）の化学反応によりエッティングが進行する。



(式中、Aは錯化剤（キレート剤として作用）、nは配位数を示す。)

上記第二銅錯体としては、アゾール類の第二銅錯体が望ましい。このアゾール類の第二銅錯体は、金属銅等を酸化する酸化剤として作用する。アゾール類としては、例えば、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾールが挙げられる。これらのなかでも、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール等が望ましい。上記エッティング液中のアゾール類の第二銅錯体の含有量は、1～15重量%が望ましい。溶解性および安定性に優れ、また、触媒核を構成するPdなどの貴金属をも溶解させることができるからである。
15
20

また、酸化銅を溶解させるために、有機酸をアゾール類の第二銅錯体に配合する。上記有機酸の具体例としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、アクリル酸、クロトン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、

グルタル酸、マレイン酸、安息香酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、スルファン酸等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- エッティング液中の有機酸の含有量は、0.1～30重量%が望ましい。酸化された銅の溶解性を維持し、かつ溶解安定性を確保することができるからである。上記式(2)に示したように、発生した第一銅錯体は、酸の作用で溶解し、酸素と結合して第二銅錯体となって、再び銅の酸化に寄与する。

- 銅の溶解やアゾール類の酸化作用を補助するために、ハロゲンイオン、例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン等を上記エッティング液に加えてもよい。また、塩酸、塩化ナトリウム等を添加して、ハロゲンイオンを供給することができる。エッティング液中のハロゲンイオン量は、0.01～20重量%が望ましい。形成された粗化面と層間樹脂絶縁層との密着性に優れるからである。

- エッティング液を調製する際には、アゾール類の第二銅錯体と有機酸（必要に応じてハロゲンイオンを有するものを使用）を、水に溶解する。また、上記エッティング液として、市販のエッティング液、例えば、メック社製、商品名「メック エッチボンド」を使用する。上記エッティング液を用いた場合のエッティング量は0.1～10μmが望ましく、1～5μmが最適である。エッティング量が10μmを超えると、形成された粗化面とバイアホール導体との接続不良を起こし、一方、エッティング量が0.1μm未満では、その上に形成する層間樹脂絶縁層との密着性が不充分となるからである。

- 粗化層または粗化面は、イオン化傾向が銅より大きくチタン以下である金属または貴金属の層（以下、金属層という）で被覆されていてもよい。このような金属としては、例えば、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマスなどが挙げられる。また、貴金属としては、例えば、金、銀、白金、パラジウムなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用して複数の層を形成してもよい。

これらの金属層は粗化層を被覆し、層間樹脂絶縁層を粗化処理して局部電極反応を防止して導体回路の溶解を防止する。これらの金属の厚さは0.1～2μmが望ましい。

上記金属層を構成する金属のなかでは、スズが望ましい。スズは無電解置換めつきにより薄い層を形成することができ、粗化層に追従することができるからである。

- スズからなる金属層を形成する場合は、ホウフッ化スズーチオ尿素を含む溶液、
5 または、塩化スズーチオ尿素を含む溶液を使用して置換めつきを行う。この場合、
 $Cu - Sn$ の置換反応により、0.1～2 μm 程度の Sn 層が形成される。

貴金属からなる金属層を形成する場合は、スパッタや蒸着などの方法を採用する
ことができる。

- なお、コア基板には、スルーホールが形成され、このスルーホールを介して表
10 面と裏面の配線層が電気的に接続されていてもよい。

また、スルーホールおよびコア基板の導体回路間にはビスフェノールF型エポキシ樹脂などの低粘度の樹脂が充填されて、平滑性が確保されていてもよい。

(2) 次に、上記(1)で作製した基板の上に、有機溶剤を含む粗化面形成用樹脂組成物を塗布、乾燥して粗化面形成用樹脂組成物の層を設ける。

- 15 上記粗化面形成用樹脂組成物は、酸、アルカリおよび酸化剤から選ばれる少なくとも1種からなる粗化液に対して難溶性の未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に、酸、アルカリおよび酸化剤から選ばれる少なくとも1種からなる粗化液に対して可溶性の物質が分散されたものが望ましい。

- なお、第二群の本発明で使用する「難溶性」「可溶性」という語は、同一の粗
20 化液に同一時間浸漬した場合に、相対的に溶解速度の早いものを便宜上「可溶性」といい、相対的に溶解速度の遅いものを便宜上「難溶性」と呼ぶ。

上記耐熱性樹脂マトリックスとしては、例えば、熱硬化性樹脂や熱硬化性樹脂(熱硬化基の一部を感光化したものも含む)と熱可塑性樹脂との複合体などを使用することができる。

- 25 上記熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、熱硬化性ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。また、上記熱硬化性樹脂を感光化する場合は、メタクリル酸やアクリル酸などを用い、熱硬化基を(メタ)アクリル化反応させる。特にエポキシ樹脂の(メタ)アクリレートが最適である。

上記エポキシ樹脂としては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などを使用することができる。

上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエーテルスルфон、ポリスルfonyl、ポリフェニレンスルfon、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルエーテル、ポリエーテルイミドなどを使用することができる。
5

上記酸、アルカリおよび酸化剤から選ばれる少なくとも1種からなる粗化液に
対して可溶性の物質は、無機粒子、樹脂粒子、金属粒子、ゴム粒子、液相樹脂お
よび液相ゴムから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。

上記無機粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、
10 ドロマイトなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用
してもよい。

上記アルミナ粒子は、ふつ酸で溶解除去することができ、炭酸カルシウムは塩
酸で溶解除去することができる。また、ナトリウム含有シリカやドロマイトはア
ルカリ水溶液で溶解除去することができる。

15 上記樹脂粒子としては、例えば、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グア
ナミン樹脂など）、エポキシ樹脂、ビスマレイミドートリアジン樹脂など挙げら
れる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

なお、上記エポキシ樹脂は、酸や酸化剤に溶解するものや、これらに難溶解性
のものを、オリゴマーの種類や硬化剤を選択することにより任意に製造するこ
20 ができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂をアミン系硬化剤で硬化さ
せた樹脂はクロム酸に非常によく溶けるが、クレゾールノボラック型エポキシ樹
脂をイミダゾール硬化剤で硬化させた樹脂は、クロム酸には溶解しにくい。

上記樹脂粒子は予め硬化処理されていることが必要である。硬化させておかな
いと上記樹脂粒子が樹脂マトリックスを溶解させる溶剤に溶解してしまうため、
25 均一に混合されてしまい、酸や酸化剤で樹脂粒子のみを選択的に溶解除去するこ
とができないからである。

上記金属粒子としては、例えば、金、銀、銅、スズ、亜鉛、ステンレス、アル
ミニウムなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用し
てもよい。

上記ゴム粒子としては、例えば、アクリロニトリルーブタジエンゴム、ポリクロロブレンゴム、ポリイソブレンゴム、アクリルゴム、多硫系剛性ゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、A B S樹脂などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

5 上記液相樹脂としては、上記熱硬化性樹脂の未硬化溶液を使用することができ、このような液相樹脂の具体例としては、例えば、未硬化のエポキシオリゴマーとアミン系硬化剤の混合液などが挙げられる。

上記液相ゴムとしては、例えば、上記ゴムの未硬化溶液などを使用することができる。

10 上記液相樹脂や液相ゴムを用いて上記感光性樹脂組成物を調製する場合には、耐熱性樹脂マトリックスと可溶性の物質が均一に相溶しない（つまり相分離するように）ように、これらの物質を選択する必要がある。

上記基準により選択された耐熱性樹脂マトリックスと可溶性の物質とを混合することにより、上記耐熱性樹脂マトリックスの「海」の中に液相樹脂または液相ゴムの「島」が分散している状態、または、液相樹脂または液相ゴムの「海」の中に、耐熱性樹脂マトリックスの「島」が分散している状態の感光性樹脂組成物を調製することができる。

そして、このような状態の感光性樹脂組成物を硬化させた後、「海」または「島」の液相樹脂または液相ゴムを除去することにより粗化面を形成することができる。

上記粗化液として用いる酸としては、例えば、リン酸、塩酸、硫酸や、蟻酸、酢酸などの有機酸などが挙げられるが、これらのなかでは有機酸を用いることが望ましい。粗化処理した場合に、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいかからである。

25 上記酸化剤としては、例えば、クロム酸、アルカリ性過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）の水溶液などを用いることが望ましい。

また、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水溶液が望ましい。

第二群の本発明において、上記無機粒子、上記金属粒子および上記樹脂粒子を

使用する場合は、その平均粒径は、 $10 \mu m$ 以下が望ましい。

- また、特に平均粒径が $2 \mu m$ 未満であって、平均粒径の相対的に大きな粗粒子と平均粒径が相対的に小さな微粒子との混合粒子を組み合わせて使用することにより、無電解めっき膜の溶解残渣をなくし、めっきレジスト下のパラジウム触媒量を少なくし、しかも、浅くて複雑な粗化面を形成することができる。そして、このような複雑な粗化面を形成することにより、浅い粗化面でも実用的なピール強度を維持することができる。

- 上記粗粒子と微粒子とを組み合わせることにより、浅くて複雑な粗化面を形成することができるのは、使用する粒子径が粗粒子で平均粒径 $2 \mu m$ 未満であるため、これらの粒子が溶解除去されても形成されるアンカーは浅くなり、また、除去される粒子は、相対的に粒子径の大きな粗粒子と相対的に粒子径の小さな微粒子の混合粒子であるから、形成される粗化面が複雑になるのである。

- また、この場合、使用する粒子径は、粗粒子で平均粒径 $2 \mu m$ 未満であるため、粗化が進行しすぎて空隙を発生させることはなく、形成した層間樹脂絶縁層は層間絶縁性に優れている。

上記粗粒子は平均粒径が $0.8 \mu m$ を超え $2.0 \mu m$ 未満であり、微粒子は平均粒径が $0.1 \sim 0.8 \mu m$ であることが望ましい。

- この範囲では、粗化面の深さは概ね $R_{max} = 3 \mu m$ 程度となり、セミアディティブ法では、無電解めっき膜をエッチング除去しやすいだけではなく、無電解めっき膜下の Pd 触媒をも簡単に除去することができ、また、実用的なピール強度 $1.0 \sim 1.3 kg/cm$ を維持することができるからである。

上記粗化面形成用樹脂組成物中の有機溶剤の含有量は、 10 重量%以下であることが望ましい。

- 粗化面形成用樹脂組成物の塗布を行う際には、ロールコーティング、カーテンコーティングなどを使用することができる。

(3) 上記(2)で形成した粗化面形成用樹脂組成物層を乾燥して半硬化状態とした後、バイアホール用開口を設ける。

粗化面形成用樹脂組成物層を乾燥させた状態では、導体回路パターン上の上記樹脂組成物層の厚さが薄く、大面積を持つプレーン層上の層間樹脂絶縁層の厚さ

が厚くなり、また導体回路と導体回路非形成部の凹凸に起因して、層間樹脂絶縁層に凹凸が発生していることが多いため、金属板や金属ロールを用い、加熱しながら押圧して、層間樹脂絶縁層の表面を平坦化することが望ましい。

バイアホール用開口は、粗化面形成用樹脂組成物層に紫外線などを用いて露光した後現像処理を行うことにより形成する。また、露光現像処理を行う場合には、前述したバイアホール用開口に相当する部分に、黒円のパターンが描画されたフォトマスク（ガラス基板が望ましい）の黒円のパターンが描画された側を粗化面形成用樹脂組成物層に密着させた状態で載置し、露光、現像処理する。

（4）次に、粗化面形成用樹脂組成物層を硬化させて層間樹脂絶縁層とし、この層間樹脂絶縁層を粗化する。

粗化処理は、上記層間樹脂絶縁層の表面に存在する、無機粒子、樹脂粒子、金属粒子、ゴム粒子、液相樹脂、液相ゴムから選ばれる少なくとも1種の可溶性の物質を、上記した酸、酸化剤、アルカリなどの粗化液を用いて除去することにより行う。粗化面の深さは、1～5μm程度が望ましい。

（5）次に、層間樹脂絶縁層を粗化した配線基板に触媒核を付与する。

触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイドなどを用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムが望ましい。

（6）次に、粗化面全面に無電解めっき膜を形成する。上記無電解めっき液としては、上述した第二群の本発明の無電解めっき液を用いる。

めっき液組成としては、例えば、NiSO₄ (0.001～0.003 mol/l)、硫酸銅 (0.02～0.04 mol/l)、酒石酸 (0.08～0.15 mol/l)、水酸化ナトリウム (0.03～0.08 mol/l)、37% ホルムアルデヒド (0.03～0.06 mol/l) を含む水溶液が望ましい。無電解めっき膜の厚さは0.1～5μmが望ましく、0.5～3μmがより望ましい。

（7）ついで、無電解めっき膜上に感光性樹脂フィルム（ドライフィルム）をラミネートし、めっきレジストパターンが描画されたフォトマスク（ガラス基板が

望ましい)を感光性樹脂フィルムに密着させて載置し、露光、現像処理することにより、めっきレジストパターンを形成する。

(8) 次に、めっきレジスト非形成部に電解めっきを施し、導体回路およびバイアホールを形成する。

5 ここで、上記電解めっきとしては、銅めっきを用いることが望ましく、その厚さは、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ が望ましい。

(9) さらに、めっきレジストを除去した後、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、塩化第二鉄、塩化第二銅などのエッチング液で無電解めっき膜を溶解除去して、独立した導体回路とする。この場合、上記
10 エッチングによりパラジウム触媒核も除去されているため、特にクロム酸などでパラジウム触媒核を溶解除去する必要はない。

(10) 次に、導体回路の表面に粗化層または粗化面を形成する。

上記粗化層または粗化面の形成は、上記(1)において説明した方法を用いることにより行う。

15 (11) 次に、この基板上に、上記粗化面形成用樹脂組成物を用い、上述した方法と同様の方法により層間樹脂絶縁層を形成する。

(12) 次に、(3)～(10)の工程を繰り返してさらに上層の導体回路を設け、その上にはんだパッドとして機能する平板状の導体パッドやバイアホールなどを形成する。最後にソルダーレジスト層およびハンダバンプ等を形成すること
20 により、プリント配線板の製造を終了する。なお、以上的方法は、セミアディティブ法によるものであるが、フルアディティブ法を採用してもよい。

第三群の本発明の第一の発明は、以下の(1)～(5)の工程を少なくとも含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

25 (1) 銅張積層板の銅箔をエッチングにより薄くする工程、

(2) 上記銅張積層板に貫通孔を穿設する工程、

(3) 上記銅張積層板にめっき膜を形成することで、該貫通孔内にスルーホールを形成する工程、

(4) 上記銅張積層板表面の銅箔およびめっき膜をパターンエッチングして導体

回路を形成する工程、

(5) 該導体回路上面に層間樹脂絶縁層と導体層とを交互に積層する工程。

第三群の本発明の第二の発明は、以下の(1)～(7)の工程を少なくとも含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

- 5 (1) 銅張積層板の銅箔をエッチングにより薄くする工程、
- (2) 上記銅張積層板に貫通孔を穿設する工程、
- (3) 上記銅張積層板に導体膜を形成する工程、
- (4) 導体回路およびスルーホール非形成部にレジストを形成する工程、
- (5) 上記レジスト非形成部にめっき膜を形成して導体回路およびスルーホール
- 10 を形成する工程、
- (6) 該レジストを剥離すると共に、レジスト下の導体膜および銅箔をエッティングにより除去する工程、
- (7) 該導体回路上面に層間樹脂絶縁層と導体層とを交互に積層する工程。

上記多層プリント配線板の製造方法における、上記銅張積層板に貫通孔を穿設
15 する工程においては、レーザを用いてもよく、ドリルを用いてもよい。

また、第三群の本発明の第一および第二の発明の上記銅張積層板の銅箔をエッチングにより薄くする工程においては、銅箔の厚さを $1 \sim 10 \mu\text{m}$ にすることが望ましく、 $2 \sim 7 \mu\text{m}$ にすることがより望ましい。

第三群の本発明の第三の発明は、層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、
20 各導体層間がバイアホールにて接続されたビルトアップ配線層が、コア基板の導体回路上に形成されてなる多層プリント配線板において、上記コア基板上の導体回路の厚さを、上記層間樹脂絶縁層上の導体層の厚さよりも $10 \mu\text{m}$ を超えて厚くしないことを技術的特徴とする多層プリント配線板である。

上記コア基板上の導体回路の厚さは、 $7 \mu\text{m}$ を超えて厚くしないことが望ましい。
25 い。

また、上記コア基板は銅張積層板からなり、上記コア基板の導体回路は、該銅張積層板の銅箔とめっき膜とからなることが望ましい。

第三群の本発明の第四の発明は、銅張積層板の銅箔をエッティングにより薄くした後、その銅張積層板の銅箔をパターンエッティングして導体回路を形成し、つい

で該導体回路上面に層間樹脂絶縁層と導体層とを交互に積層する多層プリント配線板の製造方法であって、上記コア基板上の導体回路の厚さを上記層間樹脂絶縁層上の厚さよりも $10 \mu m$ を超えない範囲に調整することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

5 上記第三群の本発明の第一の発明の多層プリント配線板の製造方法では、銅張積層板の銅箔をエッチングにより薄くする。その後、めっきを施しスルーホールを形成する。この際に、銅箔上にめっき膜が形成される。そして、該めっき膜の形成された銅箔をパターンエッチングして導体回路を作り出すが、予め銅箔を薄くしてあるため、導体回路を形成する銅箔とめっき膜とを加えた厚さが薄くなり、
10 パターンエッチングにより微細な回路を形成することが可能となる。

更に、該導体回路を形成した銅張積層板に、層間樹脂絶縁層と導体層とを交互に積層するが、上記導体回路を形成する銅箔とめっき膜とを加えた厚さが薄くなり、層間樹脂絶縁層の導体層に対して厚さが大きく異なるため、該コア基板上の導体回路と層間樹脂絶縁層上の導体層とのインピーダンスを整合させること
15 が可能、多層プリント配線板の高周波特性を向上させることが可能となる。

上記第三群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板の製造方法では、銅張積層板の銅箔をエッチングにより薄くする。均一に導体膜を形成した後、レジスト非形成部にめっきを施して導体回路を作り出してから、レジストを剥離すると共に、レジスト下の導体膜および銅箔をエッチングにより除去する。このエッチングの際に、予め銅箔を薄くしてあるため、導体膜と銅箔を加えた厚さが薄くなり、微細な回路を形成することが可能となる。

更に、該導体回路を形成した銅張積層板に、層間樹脂絶縁層と導体層とを交互に積層するが、上記導体回路を形成する銅箔とめっき膜とを加えた厚さが薄くなり、層間樹脂絶縁層の導体層に対して厚さが大きく異なるため、該コア基板上の導体回路と層間樹脂絶縁層上の導体層とのインピーダンスを整合させることができ、多層プリント配線板の高周波特性を向上させることが可能となる。
25

上記銅張積層板に貫通孔を穿設する工程において、レーザにより該貫通孔を穿設する場合、予めエッチングにより銅箔を薄くしてあるため、レーザ光のエネルギーが熱となって銅箔を伝搬することを抑制し、レーザ光により容易に貫通孔を

穿設できる。

また、ドリルにより貫通孔を穿設する場合も、容易に上記銅張積層板に貫通孔を形成することができる。

上記銅張積層板の銅箔をエッティングにより薄くする工程において、銅箔の厚さ⁵を1～10μmにすることにより、導体回路を形成する銅箔とめっき膜とを加えた厚さが薄くなり、パターンエッティングにより微細な回路を形成することができる。また、コア基板上の導体回路と層間樹脂絶縁層上の導体層との厚さの差を小さくできるため、両者のインピーダンスを整合させることができる。

上記銅箔の厚さは、2～7μmが最適である。一般に、コア基板の表面に形成¹⁰された導体回路間には樹脂充填剤を埋めて平坦化した後、層間樹脂絶縁層を形成するが、このような平坦化をしなくとも、層間樹脂絶縁層のレベリング性能のみで層間樹脂絶縁層表面を平坦化できるからである。

また、コア基板にはスルーホールが設けられていてもよい。第三群の本発明の第二の発明においては、スルーホール導体厚さと層間樹脂絶縁層の導体回路の厚¹⁵さの差が小さくなるので、両者のインピーダンス整合を図りやすい。

第三群の本発明の第三の発明の多層プリント配線板では、コア基板上の導体回路の厚さを、層間樹脂絶縁層上の導体層の厚さよりも10μmを超えて厚くしない。すなわち、層間樹脂絶縁層の導体層に対して厚さが大きく異なるため、該コア基板上の導体回路と層間樹脂絶縁層上の導体層とのインピーダンスを整合²⁰させることができ、多層プリント配線板の高周波特性を向上させることが可能になる。

なお、上記コア基板上の導体回路の厚さを上記層間樹脂絶縁層上の厚さよりも7μmを超えないようにすることが望ましい。コア基板上の導体回路の厚さと上記層間樹脂絶縁層上の厚さが大きく異なる場合、ヒートサイクルにより応力が発²⁵生して、層間樹脂絶縁層のクラックの原因となる。

第三群の本発明の第四の発明の多層プリント配線板の製造方法は、銅張積層板の銅箔をエッティングにより薄くした後、その銅張積層板の銅箔をパターンエッティングして導体回路を形成し、ついで該導体回路上面に層間樹脂絶縁層と導体層とを交互に積層する多層プリント配線板の製造方法であって、上記コア基板上の導

体回路の厚さを上記層間樹脂絶縁層上の厚さよりも $10 \mu\text{m}$ を超えない範囲に調製することを特徴とする。

この製造方法では、微細パターンの形成とインピーダンス整合を同時に達成できる。

5 ところで、特開平2—22887号公報では、銅箔を25～90%エッティングして簿銅箔張回路基板を製造する方法が開示されているが、この公報では、多層構造の多層プリント配線板を製造することは記載、示唆もされておらず、第三群の本発明のように、コア基板の導体回路と層間樹脂絶縁層上の導体層のインピーダンス整合の問題は、全く認識されておらず、第三群の本発明とは異なる発明である。

第三群の本発明で使用される銅張積層板は、ガラス布エポキシ樹脂、ガラス布ビスマレイミドートリアジン樹脂、ガラス布フッ素樹脂などの樹脂プリプレグに銅箔を貼付した積層板を使用することができる。銅張積層板は両面銅張積層板、片面銅張積層板を使用でき、特に両面銅張積層板が最適である。

15 銅箔の厚さの調整は、エッティングにより行う。具体的には、硫酸一過酸化水素水溶液、過硫酸アンモニウム、塩化第二銅、塩化第二鉄の水溶液を用いた化学エッティング、イオンビームエッティングなどの物理エッティングで行う。

第三群の本発明においては、エッティング速度は、 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}/\text{分}$ が望ましく、特に $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ が望ましい。エッティング速度が速すぎると、厚さの調整が困難な上、厚さのばらつきが大きくなり、遅すぎると実用的ではないからである。

エッティング温度は、 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ が望ましい。また、エッティングは、スプレー、浸漬、いずれの方法でもよい。

25 エッティングにより薄くなった銅箔の厚さバラツキは、 $\pm 1.0 \mu\text{m}$ 以下が最適である。

上記銅張積層板の厚さは、 $0.5 \sim 1.0 \text{mm}$ が望ましい。厚すぎると穿孔できず、薄すぎると反りなどが発生しやすいからである。

第三群の本発明で貫通孔形成に使用されるレーザは、 $20 \sim 40 \text{mJ}$ 、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 秒の短パルスレーザの炭酸ガスレーザであることが望ましい。ショット

数は、5～100ショットである。

電気めっき、無電解めっき、スパッタ、蒸着などにより、貫通孔の内壁面を金属化することによりスルーホールを形成した場合にも、このスルーホールに充填剤を充填することができる。

- 5 また、金属化されたスルーホール内壁は、粗化されていてもよい。

スルーホール内壁を金属化する場合は、銅箔および金属化層（例えば、無電解めつき層）の厚さは、10～30 μmであることが望ましい。

充填剤としては、ビスフェノールF型エポキシ樹脂およびシリカ、アルミナ等の無機粒子からなるもの、または、金属粒子および樹脂からなるものなど各種の

- 10 ものを使用できる。

このようにして形成されたスルーホール形成基板に導体回路を設ける。導体回路はエッチング処理により形成する。

導体回路表面は、密着性改善のため粗化処理することが望ましい。

ついで、絶縁樹脂からなる層間樹脂絶縁層を設ける。

- 15 上記層間樹脂絶縁層を形成する絶縁樹脂としては、第一群の本発明において記載したものと同様のものを用いることができる。

第三群の本発明では、層間樹脂絶縁層は、無電解めつき用接着剤でもよい。例えば、酸や酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂中に酸、酸化剤によって溶解する粒子を含ませておき、この粒子を酸や酸化剤で溶解することで、絶縁樹脂層の表面を粗化することができる。

上記耐熱性樹脂粒子としては、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアニン樹脂等）、エポキシ樹脂（ビスフェノール型エポキシ樹脂をアミン系硬化剤で硬化させたものが最適）、ビスマレイミドートリアジン樹脂等からなる耐熱性樹脂粒子を用いることができる。

- 25 また、かかる無電解めつき用接着剤には、特に、硬化処理された耐熱性樹脂粒子、無機粒子や繊維質フィラー等を、必要により含ませることができる。

上記耐熱性樹脂粒子としては、（1）平均粒径が10 μm以下の耐熱性樹脂粉末、（2）平均粒径が2 μm以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させた凝集粒子、（3）平均粒径が2～10 μmの耐熱性樹脂粉末と平均粒径が2 μm未満の耐熱

性樹脂粉末との混合物、(4)平均粒径が $2\sim10\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末の表面に、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末および無機粉末の少なくとも1種を付着させた疑似粒子、(5)平均粒子径が 0.8 を超える $2.0\mu\text{m}$ 未満の耐熱性樹脂粉末と平均粒子径が $0.1\sim0.8\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末との混合物、および、(6)平均粒径が $0.1\sim1.0\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末からなる群より選ばれる少なくとも1種の粒子を用いるのが望ましい。これらの粒子は、より複雑な粗化面を形成するからである。

このような層間樹脂絶縁層は、レーザ光や露光、現像処理で開口を設けることができる。

次いで、Pd触媒などの無電解めっき用の触媒を付与し、バイアホール用開口内をめっきしてバイアホールを設け、また、絶縁樹脂層表面に導体回路を設ける。無電解めっき膜を開口内壁、絶縁樹脂層表面全体に形成し、めっきレジストを設けた後、電気めっきして、めっきレジストを除去し、エッチングにより導体回路を形成する。

15

第四群の本発明は、下層導体回路形成基板上に層間絶縁層を形成し、この層間絶縁層に開口を設け、上記層間絶縁層の表面および上記開口の内壁を導電化した後、この開口を電気めっきにて充填してバイアホールを形成するとともに、上層導体回路を形成する多層プリント配線板の製造方法において、上記電気めっきは、めっき液として、チオ尿素類、シアン化物およびポリアルキレンオキシドから選ばれる少なくとも1種以上の添加剤 $0.1\sim1.5\text{mmol/l}$ と金属イオンとを含有する水溶液を使用して行うことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

上記多層プリント配線板の製造方法では、電気めっき液として、チオ尿素類、シアン化物およびポリアルキレンオキシドから選ばれる少なくとも1種以上の添加剤 $0.1\sim1.5\text{mmol/l}$ と金属イオンとを含有する水溶液を使用する。

上記電気めっき液中の添加剤は、金属のような導電体表面に吸着しやすいという性質を持っている。そのため、これらの添加剤は、導電化された層間絶縁層表面および開口内壁に付着する。

ところが、添加剤の付着は、拡散律速であるために、一律に平均的には行われず、開口内には付着しにくく、逆に導電化された層間絶縁層表面（例えば、バイアホールのランド部、配線部など）には容易に付着する。

付着した添加剤は、めっき阻害剤（inhibitor）として作用し、電気めっきの析出を妨害する。このため、電気めっきにより金属イオンがバイアホール用開口内に優先的に析出し、導電化された絶縁層表面には析出しにくくなる。その結果、バイアホール用開口内はめっき層により充填されるが、同時に形成される導体回路となるべき絶縁層表面の金属膜の厚さは厚くならず、バイアホール用開口内のめっき充填と導体回路の形成とを同時に行うことができる。

10 上記添加剤としては、チオ尿素類、シアノ化物およびポリアルキレンオキシドから選ばれる少なくとも1種以上を使用できる。

上記チオ尿素類としては、チオカルバミド（一般的にはこれを「チオ尿素」と呼ぶ）、イソチオ尿素から選ばれる少なくとも1種以上が望ましい。

15 上記シアノ化物としては、シアノ化アルカリ金属が望ましい。上記シアノ化アルカリ金属としては、例えば、シアノ化ナトリウム、シアノ化カリウム等が挙げられる。

また、上記ポリアルキレンオキシドとしては、ポリエチレングリコールが望ましい。

第四群の本発明では、これらの添加剤を1種使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

また、上記添加剤の濃度は、0.1～1.5mmol/lである。

添加剤の濃度が0.1mmol/l未満では、バイアホール用開口の内壁面に添加剤が全く付着しないため、金属イオンはバイアホール用開口の内部に過剰に析出し、そのため、開口からめっきが膨れあがり、一方、導体回路部分は、逆に金属イオンが不足して殆ど析出しない状態となる。また、添加剤の濃度が1.5mmol/lを超えると、バイアホール用開口内部にも導電化された絶縁層表面と同様に添加剤が付着するため、開口内のめっきによる充填ができない状態となる。

なお、特に添加剤としてチオ尿素類を使用した場合の濃度は、0.3～0.5

mmol/lであることが望ましい。上記範囲で、バイアホール用開口の表面が完全に平坦化するからである。

第四群の本発明の電気めっき液中に含まれる金属イオンとしては、例えば、銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、スズイオン、金イオン等が望ましい。

5 上記銅めっき液としては、硫酸銅と硫酸とを含む水溶液を使用することが望ましい。また、ニッケルめっき液としては、硫酸ニッケルまたは塩化ニッケルとほう酸とを含む水溶液を使用することが望ましい。さらに、コバルトめっき液としては、塩化コバルトまたは塩基性炭酸コバルトと次亜リン酸とを含む水溶液を使用することが望ましい。スズめっき液としては、塩化スズの水溶液を使用することが望ましい。また、金めっき液としては、塩化金またはシアン化金カリウムを含む水溶液を使用することが望ましい。

10 上記電気めっき液中に、グリセリン、ポリエチレングリコール、セルロース、キトサンなどを添加することにより増粘させてもよい。増粘により添加剤の拡散が遅くなり、上記添加剤のバイアホール用開口内の付着量と絶縁層表面の付着量15 に差を付けやすく、バイアホール用開口内にめっき充填しやすいからである。

このように、第四群の本発明の多層プリント配線板の製造方法では、チオ尿素類、シアン化物およびポリアルキレンオキシドから選ばれる少なくとも1種以上の添加剤をめっき阻害剤（inhibitor）として使用することにより、バイアホールの充填形成と導体回路の形成とを同時に実現することができる。

20 なお、従来技術として、特開昭57-116799号公報には、チオ尿素含有硫酸水溶液中で電解酸洗を行う技術が開示されている。また、特公昭62-8514号公報には、チオ尿素含有硫酸銅めっきで模様めっきする技術が開示されている。さらに、特開昭49-3833号公報には、チオ尿素を用いて選択的な無電解めっきを行い、多層配線板を製造する方法が開示されている。

25 しかしながら、いずれの公報にも、電気めっきによりバイアホールのめっき充填と導体回路の形成とを同時に行うことができることについては、記載も示唆もされておらず、第四群の本発明とはその技術的思想を異にするものである。

第四群の本発明においては、下層導体回路形成基板上に層間絶縁層を形成し、この層間絶縁層に開口を設け、上記層間絶縁層の表面および上記開口の内壁を導

電化した後、電気めっきを行う。

上記層間絶縁層に設けるバイアホール用の開口は、アスペクト比が、開口深さ／開口直径 = 1 / 3 ~ 1 / 1 であることが望ましい。アスペクト比が 1 / 3 未満では、開口の直径が大きくなりすぎてめっき充填できず、また、アスペクト比が 5 1 / 1 を超えると、金属イオンが開口内に拡散しくくなり、やはりめっき充填できないからである。

バイアホール用開口の直径は、20 ~ 100 μm が望ましい。100 μm を超えると金属イオンを充分に供給できず、めっき充填しにくくなり、20 μm 未満では金属イオンが拡散しくく、金属イオンを充分に供給できず、やはりめっき充 10 填しにくいからである。

上記開口の深さは、10 ~ 100 μm が望ましい。10 μm 未満では、層間絶縁が薄くなりすぎ、100 μm を超えると金属イオンが拡散しくく、金属イオンを充分に供給できず、めっき充填しにくいからである。

上記層間絶縁層表面および開口内壁を導電化する方法としては、無電解めっき、 15 スパッタリング、蒸着などにより金属層を設ける方法が採用される。

上記金属層としては、銅、ニッケル、スズおよび貴金属から選ばれる少なくとも 1 種以上が望ましい。

上記金属層の厚さとしては、0.1 ~ 1.0 μm が望ましい。0.1 μm 未満では、電気めっきしにくく、1 μm を超えると、エッチング除去して導体回路を 20 独立パターンにすることが難しくなる場合があるからである。

上記電気めっきは、前述した電気めっき液を使用して行うが、この際、導電化された基板をカソードとし、めっき被着用の金属をアノードとして行う。

アノードであるめっき被着用の金属としては、ボール状、柱状のものなどを使用することができる。

25 電流密度としては、0.5 ~ 3 A / d m² が望ましい。この理由は、0.5 A / d m² 未満では、添加剤の効果が弱くなりバイアホール充填ができず、また 3 A / d m² を超えるとイオン供給がめっき析出に追いつかず、析出状態にむらができるてしまい、いわゆる「焼けめっき」と呼ばれる状態になってしまうからである。

電気めっき後の導体回路の厚さは、 $5 \sim 30 \mu m$ が望ましい。導体回路の厚さが $5 \mu m$ 未満であると、電気めっきのために形成した薄い導電化層をエッチングする際に、形成された導体回路自身がエッチングされて消滅してしまう可能性があり、厚さが $30 \mu m$ を超える導体回路を形成しようとすると、めっきレジストを厚くする必要があるため、導体回路をファインパターン化できないからである。

なお、バイヤホール用開口部分にめっき充填した後、導体回路形成面（被めっき面）をカソード、めっき被着用の金属をアノードとし、アノードとカソードとの間の電圧を一定とし、めっき金属イオンが存在するめっき液中にて断続的な電気めっき（定電圧パルスめっき）を行うことにより、導体回路の厚付けが可能である。上記定電圧パルスめっきは、膜厚さの均一性に優れるため、均一な膜厚さの導体回路を設けることができ、製造された多層プリント配線板がインピーダンス整合しやすくなる。

このような断続的な電気めっきにより、めっき厚さが均一になる理由としては、めっき付着量が多くなる傾向のある被めっき面の端縁部やバイヤホールの孔の周りの部分では、めっき膜がアノード側に瞬間に流れるスパイク電流によって優先的に溶解する一方、めっき付着量が少なくなる傾向のある被めっき面の中央部やバイヤホール用開口の内部には、カソード側に瞬間に流れるスパイク電流によって他の部分と同様にめっきが析出する結果、優れた均一電着性が得られるからであると考えられる。

また、断続的な電気めっきにより、めっき膜の結晶性が高くなる理由としては、電圧印加の中斷により、被めっき面の界面近傍の金属イオンが拡散してその濃度が常に一定となり、析出しためっき膜の結晶格子に欠陥が生じにくいためであると推定される。

ついで、第四群の本発明における多層プリント配線板の製造方法について説明する。

(1) 基板としては、樹脂またはセラミック基板などの絶縁基板を使用することができます。

樹脂基板としては、繊維質基材に、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂と熱可塑樹脂との複合体を含浸させたプリプレグを積層した絶縁基板、あ

るいは、このようなプリプレグと銅箔を載置し、これを加熱プレスした銅張積層板を使用することができる。

上記纖維質基材としては、ガラスクロス、アラミド纖維布などを使用することができる。

5 また、必要に応じてスルーホールを設けることが可能である。スルーホール中には、充填材を充填してもよく、スルーホール上は、蓋めつきと呼ばれるめつきにより被覆されていてもよい。

(2) 上記基板上に従来より公知の方法を用いて導体配線を形成し、この導体配線形成基板に層間絶縁層を設け、ついで、この層間絶縁層にバイアホール用の開口を形成する。層間絶縁層の開口は、露光、現像処理を行うことにより、またはレーザ光を照射することにより設ける。

層間絶縁層がセラミック製の場合は、セラミックのグリーンシートに予め開口しておき、このグリーンシートを積層する。

層間樹脂絶縁層の材料としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の一部を感光化した樹脂またはこれらの複合樹脂を使用することができる。

層間絶縁層は、未硬化の樹脂を塗布して形成してもよく、また、未硬化の樹脂フィルムを熱圧着して形成してもよい。さらに、未硬化の樹脂フィルムの片面に銅箔などの金属層が形成された樹脂フィルムを貼付してもよい。このような樹脂フィルムを使用する場合は、バイアホール形成部分の金属層をエッチングした後、20 レーザ光を照射して開口を設ける。

金属層が形成された樹脂フィルムとしては、樹脂付き銅箔などを使用できる。

上記層間絶縁層を形成する際に、無電解めつき用接着剤層を使用することができる。この無電解めつき用接着剤は、硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に蛸つぼ状のアンカーからなる粗化面を形成できるからである。

上記無電解めつき用接着剤において、特に硬化処理された上記耐熱性樹脂粒子としては、第一群の本発明で用いるものと同様のものを用いることが望ましい。

これらは、より複雑なアンカーを形成することができるからである。

粗化面の深さは、 $R_{max} = 0.01 \sim 20 \mu m$ が望ましい。導体回路との密着性を確保するためである。特にセミアディティブ法では、 $0.1 \sim 5 \mu m$ が望ましい。密着性を確保しつつ、無電解めっき膜を除去することができるからである。
5

上記酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂としては、「熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」または「感光性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」などが望ましい。前者については耐熱性が高く、後者についてはバイアホール用の開口をフォトリソグラフィーにより形成できるからである。

10 上記熱硬化性樹脂としては、第一群の本発明で用いるものと同様のものが最適である。

エポキシ樹脂としては、第一群の本発明で用いるものと同様のものを使用することができる。

15 热可塑性樹脂としては、第一群の本発明で用いるものと同様のものを使用することができる。

熱硬化性樹脂（感光性樹脂）と熱可塑性樹脂の混合割合は、熱硬化性樹脂（感光性樹脂）／熱可塑性樹脂 = 95 / 5 ~ 50 / 50 が望ましい。耐熱性を損なうことなく、高い韌性値を確保できるからである。

上記耐熱性樹脂粒子の混合重量比は、耐熱性樹脂マトリックスの固形分に対して 5 ~ 50 重量% が望ましく、10 ~ 40 重量% がさらに望ましい。
20

耐熱性樹脂粒子は、第一群の本発明で用いるものと同様のものが望ましい。

(3) 次に、この層間絶縁層上（樹脂付き銅箔の場合は銅箔上にも）にバイアホール用開口表面も含めて無電解めっきやスパッタリングなどにより金属層を形成して導電化する。

25 (4) さらに、この上にめっきレジストを配設する。めっきレジストとしては、市販の感光性ドライフィルムや液状レジストを使用することができる。

そして、感光性ドライフィルムを貼り付けたり、液状レジストを塗布した後、紫外線露光処理を行い、アルカリ水溶液で現像処理する。

(5) ついで、上記処理を行った基板を上記電気めっき液に浸漬した後、無電解

めっき層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとして直流電気めっきを行い、バイアホール用開口をめっき充填するとともに、上層導体回路を形成するのである。

- (6) ついで、めっきレジストを強アリカリ水溶液で剥離した後にエッチングを行い、無電解めっき層を除去することにより、上層導体回路およびバイアホールを独立パターンとする

上記エッチング液としては、硫酸／過酸化水素水溶液、塩化第二鉄、塩化第二銅、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩の水溶液が使用される。

- (7) この後、必要により、(2)～(6)の工程を繰り返し、最後にソルダーレジスト層およびハンダバンプ等を形成することにより、多層プリント配線板の製造を終了する。

第五群の本発明の第一の発明は、層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、各導体層間がバイアホールにて接続されたビルドアップ配線層が、コア基板の両面に形成されてなる多層プリント配線板において、上記コア基板に形成されたスルーホールの貫通孔を塞ぐようにバイアホールが形成されたことを特徴とする多層プリント配線板である。

上記多層プリント配線板において、上記スルーホールの貫通孔は直径 $200\mu m$ 以下に形成されていることが望ましい。

- また、第五群の本発明の第二の発明は、以下の(1)～(4)の工程を少なくとも含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

- (1) コア基板にレーザにより直径 $200\mu m$ 以下の貫通孔を穿設する工程、
(2) 上記貫通孔内にめっきを施しスルーホールを形成する工程、
(3) コア基板に、上記スルーホールへの開口を設けた層間樹脂絶縁層を形成する工程、
(4) 上記層間樹脂絶縁層の開口にめつきを行うことで、スルーホールの貫通孔を塞ぐようにバイアホールを形成する工程。

第五群の本発明の第一の発明の多層プリント配線板、および、第二の発明の多層プリント配線板の製造方法では、コア基板に形成されたスルーホールの貫通孔

- を塞ぐようにバイアホールが形成され、スルーホール直上の領域を内層パッドとして機能せしめることでデッドスペースが無くなり、しかも、スルーホールからバイアホールに接続するための内層パッドを配線する必要もないことで、スルーホールのランド形状を真円とすることができます。その結果、多層コア基板中に設けられるスルーホールの配置密度が向上し、コア基板の表側に形成される多層配線層と、裏側に形成される多層配線層とで、同じペースで配線を統合できるので、上層の多層配線層と下層の多層配線層との層数を等しくすることにより、層数を最小にできる。また、スルーホールの直上にバイアホールを配設するため、配線長を短縮することができ、信号の伝送速度を高めることが可能となる。
- また、スルーホールの貫通孔が直径 $200 \mu\text{m}$ 以下に形成されている場合には、貫通孔を塞ぐようにバイアホールを形成しても、バイアホールが余り大きく成らず、バイアホールの形成されている層間樹脂絶縁層での配線密度を低下させることがない。
- 第五群の本発明の第一および第二の発明では、上記層間樹脂絶縁層として無電解めっき用接着剤を用いることが望ましい。この無電解めっき用接着剤は、硬化処理された酸または酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸または酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。

酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に蛸つぼ状のアンカーからなる粗化面を形成できる。

- 上記無電解めっき用接着剤において、特に硬化処理された上記耐熱性樹脂粒子としては、第一群の本発明で用いるものと同様のものを用いることができる。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。

粗化面の深さは、 $R_{max} = 0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ が望ましい。密着性を確保するためである。特に、セミアディティブ法では、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ が望ましい。密着性を確保しつつ、無電解めっき膜を除去できるからである。

上記酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂としては、「熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」または「感光性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」からなることが望ましい。前者については耐熱性が高く、後者についてはバイアホール用の開口をフォトリソグラフィーにより形成できるから

である。

上記熱硬化性樹脂としては、第一群の本発明で用いるものと同様のものを用いることができる。

熱可塑性樹脂としては、第一群の本発明で用いるものと同様のものを用いること 5 ができる。

熱硬化性樹脂（感光性樹脂）と熱可塑性樹脂の混合割合は、熱硬化性樹脂（感光性樹脂）／熱可塑性樹脂 = 95 / 5 ~ 50 / 50 が望ましい。耐熱性を損なうことなく、高い韌性値を確保できるからである。

上記耐熱性樹脂粒子の混合重量比は、耐熱性樹脂マトリックスの固形分に対して 10 5 ~ 50 重量%が好ましく、10 ~ 40 重量%がより望ましい。

耐熱性樹脂粒子は、第一群の本発明で用いるものと同様のものが望ましい。

なお、接着剤は、組成の異なる 2 層により構成してもよい。

また、多層プリント配線板の表面に付加するソルダーレジスト層としては、種々の樹脂を使用でき、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のアクリレート、ノボラック型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートをアミン系硬化剤やイミダゾール硬化剤などで硬化させた樹脂などを使用できる。

一方、このようなソルダーレジスト層は、剛直骨格を持つ樹脂で構成されるので剥離が生じることがある。このため、補強層を設けることでソルダーレジスト 20 層の剥離を防止することもできる。

ここで、上記ノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートとしては、フェノールノボラックやクレゾールノボラックのグリシジルエーテルを、アクリル酸やメタクリル酸などと反応させたエポキシ樹脂などを用いることができる。

上記イミダゾール硬化剤は、25°Cで液状であることが望ましい。液状であれば均一混合できるからである。

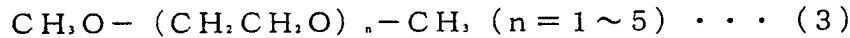
このような液状イミダゾール硬化剤としては、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール（品名：IB2MZ）、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール（品名：2E4MZ-CN）、4-メチル-2-エチルイミダゾール（品名：2E4MZ）などを用いることができる。

上記イミダゾール硬化剤の添加量は、上記ソルダーレジスト組成物の総固形分に対して1～10重量%とすることが望ましい。この理由は、添加量がこの範囲内にあれば均一混合がしやすいからである。

上記ソルダーレジストの硬化前組成物は、溶媒としてグリコールエーテル系の
5 溶剤を使用することが望ましい。

このような組成物を用いたソルダーレジスト層は、遊離酸が発生せず、銅パッド表面を酸化させない。また、人体に対する有害性も少ない。

上記グリコールエーテル系溶媒としては、下記構造式(3)のもの、特に望ましくは、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)およびトリエチレングリコールジメチルエーテル(DMTG)から選ばれるいずれか少なくとも1種を用いる。これらの溶剤は、30～50°C程度の加温により反応開始剤であるベンゾフェノンやミヒラーケトンを完全に溶解させることができるからである。



上記グリコールエーテル系の溶媒は、ソルダーレジスト組成物の全重量に対して10～70wt%が望ましい。

以上説明したようなソルダーレジスト組成物には、その他に、各種消泡剤やレベリング剤、耐熱性や耐塩基性の改善と可撓性付与のために熱硬化性樹脂、解像度改善のために感光性モノマーなどを添加することができる。

例えば、レベリング剤としてはアクリル酸エステルの重合体からなるものが望ましい。また、開始剤としては、チバガイギー製のイルガキュアI907、光増感剤としては日本化薬製のDETX-Sが望ましい。

さらに、ソルダーレジスト組成物には、色素や顔料を添加してもよい。配線パターンを隠蔽できるからである。この色素としてはフタロシアニングリーンを用いることが望ましい。

25 添加成分としての上記熱硬化性樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂などを用いることができる。このビスフェノール型エポキシ樹脂には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂があり、耐塩基性を重視する場合には前者が、低粘度化が要求される場合(塗布性を重視する場合)には後者が望ましい。

添加成分としての上記感光性モノマーとしては、多価アクリル系モノマーなどを用いることができる。上記多価アクリル系モノマーは、解像度を向上させることができるからである。多価アクリル系モノマーとしては、例えば、日本化薬社製のD P E - 6 A、共栄社化学社製のR - 6 0 4などを用いることができる。

5 また、これらのソルダーレジスト組成物の粘度は、25°Cで0.5~10 Pa·sが望ましい。より望ましくは1~10 Pa·sである。ロールコーダで塗布しやすい粘度だからである。

第六群の本発明の第一の発明は、層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、
10 各導体層間がバイアホールにて接続されたビルドアップ配線層が、コア基板の両面に形成されてなる多層プリント配線板において、上記コア基板に形成されたスルーホールの直上に下層のバイアホールが配設され、その下層のバイアホールの直上に上層のバイアホールが配設されていることを特徴とする多層プリント配線板である。

15 第六群の本発明の第二の発明は、層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、各導体層間がバイアホールにて接続されたビルドアップ配線層が、コア基板の両面に形成されてなる多層プリント配線板において、上記コア基板に形成されたスルーホールには、充填剤が充填されるとともに該充填剤のスルーホールからの露出面を覆う導体層が形成されてなり、その導体層には下層のバイアホールが配設
20 され、その下層のバイアホールの直上に上層のバイアホールが配設されていることを特徴とする多層プリント配線板である。

第六群の本発明の第三の発明は、層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、各導体層間がバイアホールにて接続されたビルドアップ配線層が、コア基板の両面に形成されてなる多層プリント配線板において、上記コア基板に形成されたスルーホールの貫通孔を塞ぐように下層のバイアホールが配設され、その下層のバイアホールの直上に上層のバイアホールが配設されていることを特徴とする多層プリント配線板である。

これらの多層プリント配線板においては、スルーホールの直上にバンプが形成されていることが望ましい。

また、これらの多層プリント配線板においては、上記下層のバイアホールが金属で充填された構造であることが望ましい。

さらに、上記多層プリント配線板に金属が充填されていない場合には、上記下層のバイアホールの凹部に、導電ペーストまたは樹脂が充填されていることが望ましい。
5

第六群の本発明の第一の発明の多層プリント配線板では、スルーホールの直上に下層のバイアホールを配設し、該下層のバイアホールの直上に上層のバイアホールを配設するため、スルーホールと下層バイアホールと上層バイアホールとが直線状になって配線長が短縮し、信号の伝送速度を高めることが可能となる。

10 第六群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板では、コア基板に設けたスルーホールに充填剤が充填され、さらに、この充填剤のスルーホールからの露出面を覆う導体層が形成され、この導体層にバイアホールを接続させることで、ビルトアップ配線層とスルーホールの接続を行う構造とした点に特徴がある。すなわち、スルーホール直上の領域を内層パッドとして機能せしめることで、スルーホールの直上に下層のバイアホールを配設できるようしている。そして、該下層のバイアホールの直上に上層のバイアホールを配設するため、スルーホールと下層バイアホールと上層バイアホールとが直線状になり、配線長が短縮し、信号の伝送速度を高めることが可能となる。
15

第六群の本発明の第一の発明の多層プリント配線板では、コア基板に形成されたスルーホールの貫通孔を塞ぐように下層のバイアホールを配設することで、スルーホールのランドとバイアホールとの接続を取る。そして、該下層のバイアホールの直上に上層のバイアホールを配設するため、スルーホールと下層バイアホールと上層バイアホールとが直線状になり、配線長が短縮し、信号の伝送速度を高めることが可能となる。
20

25 また、スルーホールの直上に下層のバイアホールを配設し、該下層のバイアホールの直上に上層のバイアホールを配設し、スルーホールの直上にバンプを配置する場合には、スルーホールー下層バイアホールー上層バイアホールーバンプが直線状になって配線長が短縮し、信号の伝送速度を高めることが可能となる。

第六群の本発明の多層プリント配線板では、上記層間樹脂絶縁層として無電解

めつき用接着剤を用いることが望ましい。この無電解めつき用接着剤は、硬化処理された酸または酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸または酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。

- 酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に
5 脱つぼ状のアンカーからなる粗化面を形成できる。

上記無電解めつき用接着剤において、特に硬化処理された上記耐熱性樹脂粒子としては、第一群の本発明で用いるものと同様のものを用いることが望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。

- 粗化面の深さは、 $R_{max} = 0.01 \sim 20 \mu m$ がよい。密着性を確保するためである。特にセミアディティブ法では、 $0.1 \sim 5 \mu m$ がよい。密着性を確保しつつ、無電解めつき膜を除去できるからである。
10

上記酸または酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂としては、「熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」または「感光性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂複合体」からなることが望ましい。前者については耐熱性が高く、後者について
15 バイアホール用の開口をフォトリソグラフィーにより形成できるからである。

上記熱硬化性樹脂としては、第一群の本発明で用いるものと同様のものを用いることが望ましい。

- 上記熱可塑性樹脂としては、第一群の本発明で用いるものと同様のものを用い
20 ることが望ましい。

熱硬化性樹脂（感光性樹脂）と熱可塑性樹脂の混合割合は、熱硬化性樹脂（感光性樹脂）／熱可塑性樹脂 = 95 / 5 ~ 50 / 50 がよい。耐熱性を損なうことなく、高い韌性値を確保できるからである。

- 上記耐熱性樹脂粒子の混合重量比は、耐熱性樹脂マトリックスの固形分に対し
25 て 5 ~ 50 重量%、望ましくは 10 ~ 40 重量% がよい。

耐熱性樹脂粒子としては、第一群の本発明で用いるものと同様のものを用いることが望ましい。

なお、接着剤は、組成の異なる 2 層により構成してもよい。

また、プリント配線板の表面に付加するソルダーレジスト層としては、第 5 群

の本発明で用いるものと同様のものを用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施
5 例のみに限定されるものではない。

実施例 1

図 1 (a) ~ (g) は、本発明のプリント配線板に導体配線を形成する工程、図
2 (a) ~ (e) は、本発明の多層化したプリント配線板を製造する工程の一例
をそれぞれ示したものである。

10 図 1 (a) に示すように、プリント配線板に導体配線を形成する工程では、絶縁
基板として、ガラス布エポキシ樹脂や BT 材等の絶縁基板 1001 (図 1 (a)
参照) を用いた。

次に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬社製、分子量 250
0) の 25 重量% アクリル化物を 35 重量部、感光性モノマー (東亜合成社製、
15 商品名アロニックス M315) 3.15 重量部、消泡剤 (サンノプロ社製、S-
65) 0.5 重量部、N-メチルピロリドン (NMP) 3.6 重量部、ポリエー^{テルスルフオ}ン (PES) 12 重量部、エポキシ樹脂粒子 (三洋化成社製、商品
名ポリマーポール) の平均粒径 1.0 μm のものを 7.2 重量部、平均粒径 0.
5 μm のものを 3.09 重量部を混合した後、更に NMP 30 重量部を添加し、
20 ビーズミルで攪拌混合し、さらに、イミダゾール硬化剤 (四国化成社製、商品名
2E4MZ-CN) 2 重量部、光開始剤 (チバガイギー社製、イルガキュア I-
907) 2 重量部、光増感剤 (日本化薬社製、DETX-S) 0.2 重量部、N
MP 1.5 重量部を攪拌混合し無電解めっき用接着剤組成物を得た。

この無電解めっき用接着剤 1013 をロールコーラを用いて塗布し、水平状態
25 で 20 分間放置してから、60°C で 30 分乾燥し、厚さ 35 μm の無電解めっき
用接着剤層 1013 を形成した。

得られた配線基板の両面を超高压水銀灯により 500 mJ/cm² で露光し、
150°C で 5 時間加熱した。

さらに、クロム酸に 19 分間浸漬し、接着剤層の表面に存在するエポキシ樹脂

粒子を溶解除去する。この処理によって、粗化面を、無電解めっき用接着剤層 1013 の表面に形成した。（図 1（b）参照）

下記の条件で、約 $1 \mu\text{m}$ 程度の薄付けの無電解銅めっき層 1002 を形成し（図 1（c）参照）、この上に感光性ドライフィルムを貼付して、露光、現像処理により、レジスト 1003 を配設した（図 1（d）参照）。

無電解銅めっき液：

EDTA	150 g/L
硫酸銅	20 g/L
HCHO	30 mL/L
NaOH	40 g/L
α 、 α' -ビピリジル	80 mg/L
PEG	0.1 g/L

無電解めっき条件：

70°C の液温で 30 分

厚付けの電気銅めっき層 1004 を形成し（図 1（e）参照）、レジスト 1003 を、水酸化ナトリウム水溶液で剥離した（図 1（f）参照）後に、硫酸一過酸化水素水溶液等でエッティングを施し、薄付けの無電解銅めっき層 1002 を除去すること（図 1（g）参照）によって、導体回路 1005 を形成した。

また、図 2（a）～（e）に示す工程は、2 層以上（図では 2 層）の導体層 1006a、1006b 間を電気的に接続するため、各導体層 1006a の一部にエッティングにて開口を設け、さらにこの開口部であって 1006a と 1006b 間にレーザ等を用いてバイアホール形成用開口 1007 を形成し（図 2（b）参照）、この開口 1007 内に、薄付けの無電解めっき層 1008 を形成し（図 2（c）参照）、その後、厚付けの電気めっき層 1009 を形成すること（図 2（d）参照）によって、バイアホール 1010 を形成する工程である。

まず、金属層である銅箔 1006a および絶縁樹脂 1011 からなる樹脂付き銅箔 1012 を導体配線 1006b が形成された基板上に熱圧した（図 2（a）参照）。

次に、バイアホール用の開口をエッティングにより設け（図 2（b）参照）、エ

ツチングは、硫酸一過酸化水素水溶液により行った。さらに炭酸ガスレーザなどで絶縁樹脂1011を除去した(図2(c)参照)。

ついで、前述した条件により無電解銅めっきを施してバイアホール用開口内に無電解銅めっき膜1008を被着させた。

- 5 さらに、めっきレジスト1003を設けて電気めっきを行い、バイアホール1010および電気めっき層1009を形成した。

第一群の本発明のプリント配線板の製造方法の主な特徴は、電気めっきを、定電圧パルスめっき法によって形成することにある。

- 10 図3(a)、(b)に、この発明の定電圧パルスめっき法の典型的な電圧および電流の波形を示した。なお、参考のため、図8(a)、(b)にはPCめっき法の電圧および電流の波形を、また、図9(a)、(b)にはPRめっき法の電圧および電流の波形を示した。

- 15 これらの波形は、IWATSU社製SS-570Sシンクロスコープにて波形観察した。なお、電流プローブとしてソニーテクトニクス社製A6303カレントプローブ、電流プローブ用アンプとしてソニーテクトニクス社製A503B、電源としてソニーテクトニクス社製TM502AWOを使用した。

- 20 図3(a)、(b)、図8(a)、(b)および図9(a)、(b)に示される電圧および電流の波形の比較から、PRめっき法およびPCめっき法は、それぞれ逆電解によるアノード溶解の有無はあるものの、いずれも電流波形はほぼ矩形状の波形であるのに対して、第一群の本発明の第一の発明が新規に開発した定電圧パルスめっき法は、その電流波形が、電圧印加時にはカソード側に瞬間的なスパイク電流が流れるとともに、電圧印解除時には反対にアノード側に瞬間的なスパイク電流が流れる波形であることがわかった。

- 25 なお、電源装置としては、直流電源(三社電機社製DC AUTOシリーズ)を使用し、電圧の印加、中断の制御は、デジタルタイマーでリレーのオン、オフを行うことにより実施した。

硫酸180g/l、硫酸銅80g/lからなる硫酸銅めっき浴を用い、表1に示すめっき条件で、直流めっき法、PCめっき法、PRめっき法および定電圧パルス電気めっき法の4種類の電気めっき法を用いて、255mm×340mmの

サイズの基板に実質的に同一となる付着量の電気銅めっき層を形成してプリント配線板とし、このとき基板の中央部と端縁部で電気銅めっき層の膜厚を測定し、中央部と端縁部の位置でそれぞれ測定した電気銅めっき層の膜厚のばらつき（（最大厚さ－最小厚さ）／厚さの平均）を算出し、この値から均一電着性を評価した。

この評価結果を表 1 に示す。なお、均一電着性は、その値が小さいほど優れている。

表 1

	めっき時間			
	パルス条件		電流密度 (A/dm ²)	めっき時間 (sec.)
	オン条件	オフ条件 (リバース)		
直流めっき法	-1.8A	—	-1.2	52
PCめっき法	-6.0A(1msec.)	0 A(4msec.)	6.0(オン時)	52
PRめっき法	-1.2A(50msec.)	+3.6A(2msec.)	1.2(オン時)	57
定電圧パルスめっき法	-0.5V(1msec.)	0 V(4msec.)	—	52

使用電源： 直流めっき法 三社 DCAUTO 1520
 PCめっき法 菊水電子工業 バイポーラPBX20-20
 PRめっき法 菊水電子工業 バイポーラPBX20-20
 定電圧パルスめっき法 三社 DCAUTO 1520を直流電源として使用
 OMRON リリットステートレー (G3WA-D210R) を
 出力側に接続し、これをOMRON デジタルタイマー
 (H5CL) でON OFFさせた。

表 1 の結果から、上記 4 種類の電気めっき法の中で、定電圧パルスめっき法が最も均一電着性に優れているのが分かる。

次に、定電圧パルスめっき法を用いて、上記ステンレス基板上に形成した電気銅めっき層について、アニールを行うことなく X 線回折法によって回折パターンを測定した。結果を図 5 に示した。半値幅は、0. 25 deg. であった。

なお、参考のため、直流めっき法、PCめっき法およびPRめっき法により形成した電気銅めっき層についても同様な方法で回折パターンを測定した結果をそれぞれ表 2 に示した。それぞれの半値幅は、0. 45 deg. 、0. 40 deg. 、0. 30 deg. であった。

表 2

めっき法	半値幅 (degree)
直流めっき法	0.45
PCめっき法	0.40
PRめっき法	0.30
定電圧パルスめっき法	0.25

表2の比較から、上記4種類の電気めっき法の中で、定電圧パルスめっき法が最も半値幅が狭く、結晶性に優れていることが分かる。

以上のことから、第一群の本発明の製造方法では、電気めっき層を定電圧パルスめっき法で形成することを必須の発明特定事項とすることにより、結晶性および均一電着性に優れた電気めっき層からなる導体回路を形成することができるこ

5 とが明らかとなった。

なお、被めっき面のサイズ、定電圧パルスめっきの浴組成およびめっき条件としては、特に限定されないが、好適範囲の一例として以下に示しておく。

10 • めっき面のサイズ：縦寸法255～510mm×横寸法255～510mm

• めっき浴組成

硫酸Cu : 50～80g/l、硫酸 : 180～240g/l、塩素イオン : 40
～50ppm、pH<1、浴温 : 室温、アノード/カソード間隔 : 10～20cm

15 • めっき条件

アノード : 無酸素銅、印加電圧 : 0.01～10V、印加時間 : 10秒以下、望ましくは0.5×10⁻³～5×10⁻³秒、中断時間 : 10⁻¹²秒以上、望ましくは1×10⁻³～8×10⁻³秒、印加時間/中断時間 = 0.01～100。

また、この発明の製造方法では、電気めっき層が結晶性に優れ、めっき被膜中に存在する残留応力も小さいため、このままの状態で使用しても、信頼性の高い配線や接続が得られることから、応力低減のために行うアニーリング処理工程を省略することも可能である。

実施例2

次に、CMOS ICチップの製造に応用した実施例を記載する。

MOSウエハの周知の技術、例えば、株式会社オーム社発行（昭和62年6月20日）の「LSIプロセス工学」第22～23頁にかけて記載されているような方法にて、ICウエハを製造した（図10（a）参照）。

5 全面にCuスパッタを施し、厚さ0.6μmのCu層1014を形成した（図10（b）参照）。Cuスパッタは真空スパッタ装置（徳田製作所社製：CFS-8EP）により行うことができる。

次に、スピニコータにてCu層1014の上にネガ型フォトレジスト（東京応化工業株式会社製：OMR83）を塗布した後、その乾燥を行った。この後、10 リベーク、露光、現像およびポストベークすることにより、めっきレジスト1015（厚さ4μm、L/S=20/20μm）を形成した。つぎに10%硫酸水溶液に浸漬して表面を活性化させ、前述した条件で定電圧パルス銅めっきを行った（図10（c）参照）。

めっきレジスト1015を水酸化ナトリウム水溶液で除去し、露出した銅めっき膜1016を硫酸一過酸化水素水溶液で溶解除去し、CMOS ICを得た（図10（d）参照）。

実施例3

A. 粗化面形成用樹脂組成物の調製

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、分子量：2500）の20 5%アクリル化物をジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）に溶解させた樹脂液34重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成社製、2E4MZ-CN）2重量部、感光性モノマーであるカブロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜合成社製、商品名：アロニックスM325）4重量部、光重合開始剤としてのベンゾフェノン（関東化学社製）2重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学社製）0.2重量部、感光性モノマー（日本化薬社製 KAYAMER PM-21）10重量部、および、エポキシ樹脂粒子（三洋化成社製 ポリマーポール）の平均粒径1.0μmのもの15重量部と平均粒径0.5μmのもの10重量部を混合した後、N-メチルピロリドン（NMP）30.0重量部添加しながら混合し、ホモディスペー攪拌機で粘度7Pa

- s に調整し、続いて 3 本ロールで混練して感光性の粗化面形成用樹脂組成物（層間樹脂絶縁材）を調製した。

B. プリント配線板の製造方法

(1) 厚さ 0.6 mm のガラスエポキシ樹脂または BT (ビスマレイミドトリアジン) 樹脂からなる基板 2001 の両面に 18 μm の銅箔 2008 がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした（図 11 (a) 参照）。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、無電解めつき処理を施し、パターン状にエッチングすることにより、基板 2001 の両面に下層導体回路 2004 とスルーホール 2009 を形成した。

(2) スルーホール 2009 および下層導体回路 2004 を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、NaOH (10 g/l)、NaClO₂ (40 g/l)、Na₃PO₄ (16 g/l) を含む水溶液を黒化浴（酸化浴）とする黒化処理、および、NaOH (19 g/l)、NaBH₄ (5 g/l) を含む水溶液を還元浴とする還元処理を行い、そのスルーホール 2009 を含む下層導体回路 2004 の全表面に粗化面 2004a、2009a を形成した（図 11 (b) 参照）。

(3) ビスフェノール F 型エポキシ樹脂を含む樹脂充填剤 2010 を、基板の片面にロールコーナーを用いて塗布することにより、下層導体回路 2004 間あるいはスルーホール 2009 内に充填し、加熱乾燥させた後、他方の面についても同様に樹脂充填剤 2010 を導体回路 2004 間あるいはスルーホール 2009 内に充填し、加熱乾燥させた（図 11 (c) 参照）。

(4) 上記 (3) の処理を終えた基板の片面を、#600 のベルト研磨紙（三共理化学社製）を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パターン 2004 の表面やスルーホール 2009 のランド表面に樹脂充填剤 2010 が残らないように研磨し、次いで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。

次いで、100°C で 1 時間、120°C で 3 時間、150°C で 1 時間、180°C で 7 時間の加熱処理を行って樹脂充填剤 2010 を硬化した。

このようにして、スルーホール 2009 や導体回路非形成部に形成された樹脂充填材 2010 の表層部および下層導体回路 2004 の表面を平坦化し、樹脂充

填材 2010 と下層導体回路 2004 の側面 2004a とが粗化面を介して強固に密着し、またスルーホール 2009 の内壁面 2009a と樹脂充填材 2010 とが粗化面を介して強固に密着した絶縁性基板を得た（図 11（d）参照）。

（5）上記基板を水洗、酸性脱脂した後、ソフトエッチングし、次いで、エッチング液を基板の両面にスプレイで吹きつけて、下層導体回路 2004 の表面とスルーホール 2009 のランド表面と内壁とをエッチングすることにより、下層導体回路 2004 の全表面に粗化面 2004a、2009a を形成した（図 12（a）参照）。エッチング液として、イミダゾール銅（II）錯体 10 重量部、グリコール酸 7 重量部、塩化カリウム 5 重量部およびイオン交換水 78 重量部を混合したものを使用した。

さらに、この基板をホウふっ化スズ（0.1 mol/l / 1）－チオ尿素（1.0 mol/l / 1）を含む溶液からなる無電解スズ置換めっき浴に 50°C で 1 時間浸漬し、上記粗化層の表面に厚さ 0.3 μm のスズ置換めっき層を設けた。ただし、このめっき層については、図示しない。

（6）上記 A に記載の方法により調製した粗化面形成用樹脂組成物を、上記（5）の処理を終えた基板の両面に、ロールコーナーを用いて塗布し、水平状態で 20 分間放置してから、60°C で 30 分の乾燥を行い、厚さ 60 μm の粗化面形成用樹脂組成物層 2002 を形成した（図 12（b）参照）。さらに、この粗化面形成用樹脂組成物層 2002 上に粘着剤を介してポリエチレンテレフタレートフィルムを貼付した。

（7）上記（6）で粗化面形成用樹脂組成物層 2002 を形成した基板 2001 の両面に、遮光インクによって厚さ 5 μm の黒円が描画された厚さ 5 mm のソーダライムガラス基板を黒円が描画された側を粗化面形成用樹脂組成物層 2002 に密着させ、超高压水銀灯により 3000 mJ/cm² 強度で露光した後、DMDG 溶液でスプレー現像し、100 μm の直径のバイアホール用開口 2006 を形成した。この後、100°C で 1 時間、150°C で 5 時間の加熱処理を施し、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れたバイアホール用開口 2006 を有する厚さ 50 μm の層間樹脂絶縁層 2002 を形成した（図 12（c）参照）。なお、バイアホールとなる開口には、粗化層を部分的に露出させた。

(8) バイアホール用開口 2006 を形成した基板を、クロム酸を含む溶液に 2 分間浸漬し、層間樹脂絶縁層 2002 の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去することにより、層間樹脂絶縁層 2002 の表面を粗面（深さ 5 μm）とし、その後、中和溶液（シブレイ社製）に浸漬してから水洗いした（図 12 (d) 参照）。

さらに、粗面化処理した該基板の表面に、パラジウム触媒（アトテック社製）を付与することにより、層間樹脂絶縁層 2002 の表面およびバイアホール用開口 2006 の内壁面に触媒核を付着させた。

(9) 次に、以下の組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ 3 μm の無電解銅めっき膜 2012 を形成した（図 13 (a) 参照）。

[無電解めっき水溶液]

Ni SO ₄	0. 003 mol/l
酒石酸	0. 20 mol/l
硫酸銅	0. 03 mol/l
HCHO	0. 05 mol/l
NaOH	0. 10 mol/l
α, α' -ビピリジル	40 mg/l
ポリエチレングリコール (PEG)	0. 1 g/l

[無電解めっき条件]

20 33 °C の液温度

上記工程を経た基板を縦に切断して、その断面を顕微鏡により観察した。図 16 は、形成された無電解銅めっき膜の厚さを表す模式的な部分拡大断面図である。図 16 に示したように、層間樹脂絶縁層 2002 の粗化面の凹部に形成された無電解銅めっき膜 2012 は、粗化面の凸部に形成された無電解銅めっき膜 2012 に比べて、その厚さが相対的に薄くなっている。そのために、後述するエッチング工程で、凹部のめっき膜をも完全に除去することができる。

(10) 市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜 2012 に熱圧着することにより貼り付け、クロム層によって、めっきレジスト非形成部分がマスクパターンとして描画された厚さ 5 mm のソーダライムガラス基板を、クロム層が形

成された側を感光性ドライフィルムに密着させて、 110 mJ/cm^2 で露光した後、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15 \mu\text{m}$ のめっきレジスト2003を設けた（図13（b）参照）。

- （11）ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ $15 \mu\text{m}$ の電解銅めつき膜2013を形成した（図13（c）参照）。

[電解めっき水溶液]

硫酸	180 g/l
硫酸銅	80 g/l
添加剤	1 ml/l
10	（アトテックジャパン社製、カパラシドGL）

[電解めっき条件]

- | | |
|------|----------------------|
| 電流密度 | 1.2 A/dm^2 |
| 時間 | 30分 |
| 温度 | 室温 |
- 15 （12）めっきレジスト2003を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト2003下の無電解めっき膜2012を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜2012と電解銅めっき膜2013からなる厚さ $18 \mu\text{m}$ の導体回路（バイアホール2007を含む）2005を形成した（図13（d）参照）。

- 20 （13）上記（5）～（12）の工程を繰り返すことにより、さらに上層の層間樹脂絶縁層と導体回路とを形成し、多層配線板を得た。但し、Sn置換は行わなかった（図14（a）～図15（b）参照）。

- （14）次に、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）に60重量%の濃度になるように溶解させた、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製）のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー（分子量：4000）46.67重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル社製、商品名：エピコート1001）6.67重量部、同じくビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル社製、商品名：エピコートE-1001-B80）6.67重量部、イミダゾール

硬化剤（四国化成社製、商品名：2E4MZ-CN）1.6重量部、感光性モノマー（日本化薬社製 KAYAME R PM-21）6重量部、アクリル酸エステル重合物からなるレベリング剤（共栄社化学社製、商品名：ポリフローNo.75）0.36重量部を容器にとり、攪拌、混合して混合組成物を調製し、この混合組成物に対して光重合開始剤としてイルガキュアI-907（チバガイギー社製）2.0重量部、光増感剤としてのDETX-S（日本化薬社製）0.2重量部、DMDG 0.6重量部を加えることにより、粘度を25°Cで1.4±0.3Pa·sに調整したソルダーレジスト組成物を得た。

なお、粘度測定は、B型粘度計（東京計器社製、DVL-B型）で60 rpmの場合はローターNo.4、6 rpmの場合はローターNo.3によった。

(15) 次に、多層配線基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を20 μmの厚さで塗布し、70°Cで20分間、70°Cで30分間の条件で乾燥処理を行った後、クロム層によってソルダーレジスト開口部のパターンが描画された厚さ5 mmのソーダライムガラス基板を、クロム層が描画された側をソルダーレジスト層に密着させて1000 mJ/cm²の紫外線で露光し、DMTG溶液で現像処理し、200 μmの直径の開口を形成した。

そして、さらに、80°Cで1時間、100°Cで1時間、120°Cで1時間、150°Cで3時間の条件で加熱処理してソルダーレジスト層を硬化させ、開口を有し、その厚さが20 μmのソルダーレジスト層2014を形成した。

(16) 次に、ソルダーレジスト層2014を形成した基板を、塩化ニッケル(30 g/l)、次亜リン酸ナトリウム(10 g/l)、クエン酸ナトリウム(10 g/l)を含むpH=5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ5 μmのニッケルめっき層1015を形成した。さらに、その基板をアン化金カリウム(2 g/l)、塩化アンモニウム(75 g/l)、クエン酸ナトリウム(50 g/l)、次亜リン酸ナトリウム(10 g/l)を含む無電解めつき液に93°Cの条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層2015上に、厚さ0.03 μmの金めっき層2016を形成した。

(17) この後、ソルダーレジスト層2014の開口にはんだペーストを印刷して、200°Cでリフローすることによりはんだバンプ(はんだ体)2017を形

成し、はんだバンプ 2017 を有する多層配線プリント基板を製造した（図 15 (c) 参照）。

比較例 1

無電解めっき液として下記のものを使用したほかは、実施例 1 と同様にして多
5 層配線プリント基板を製造した。

[無電解めっき水溶液]

	E D T A	4 0 g / l
	硫酸銅	1 0 g / l
	H C H O	6 m l / l
10	N a O H	6 g / l
	α 、 α' - ビピリジル	4 0 m g / l
	ポリエチレングリコール (P E G)	1 0 g / l

このようにして製造した実施例 1 および比較例 1 のプリント配線板について、
温度 121°C、相対湿度 100%、圧力 2 気圧で 168 時間放置し、電源層であ
15 るプレーン導体層（メッシュパターンでない）に膨れが発生するか否かを確認し
た。

また、導体回路間の導体残りについては、(12) の工程を終了した後、その
表面を顕微鏡で観察することにより、評価した。また、製造したプリント配線板
をバイアホール部分で切断してバイアホールのつきまわり性を調べた。なお、導
20 体回路間の樹脂表面をクロム酸で除去する処理は行っていない。

評価結果を下記の表 3 に示す。

表 3

	膨れの発生 の有無	バイアホール用開口 部分のめっき性	導体回路間のめっ き残り
実施例 3	無	良好	無
比較例 1	有	良好	有

上記表 3 に示した結果より明らかのように、実施例 3 に係るプリント配線板で
は、膨れや導体残りが発生しておらず、バイアホールまわりのつきまわり性も良

好であった。

実施例 4

- 実施例に係る多層プリント配線板 3010 の構成について、図 23 を参照して説明する。多層プリント配線板 3010 では、コア基板 3030 の表面および裏面に導体回路 3034、3034 が形成され、更に、該導体回路 3034、3034 の上にビルドアップ配線層 3080A、3080B が形成されている。該ビルドアップ層 3080A、3080B は、バイアホール 3060 および導体回路 3058 の形成された層間樹脂絶縁層 3050 と、バイアホール 3160 および導体回路 3158 の形成された層間樹脂絶縁層 3150 とからなる。
- 10 多層プリント配線板 3010 の上面側には、ICチップのランド（図示せず）へ接続するための半田バンプ 3076U が配設されている。半田バンプ 3076U はバイアホール 3160 およびバイアホール 3060 を介してスルーホール 3036 へ接続されている。
- 一方、下面側には、ドーターボードのランド（図示せず）に接続するための半田バンプ 3076D が配設されている。該半田バンプ 3076D は、バイアホール 3160 およびバイアホール 3060 を介してスルーホール 3036 へ接続されている。
- 15 実施例 4 の多層プリント配線板 3010 では、コア基板 3030 上の導体回路 3034 が厚さ (t_{31}) $18 \mu m$ に形成され、また、層間樹脂絶縁層 3050 および 3150 上の導体層 3058 および 3158 (t_{32}) が $18 \mu m$ に形成されており、導体回路 3034 が導体層 3058 および 3158 に対して厚さが大きく異なるため、該コア基板 3030 上の導体回路 3034 と層間樹脂絶縁層上の導体層 3058、3158 のインピーダンスを整合させることができておらず、良好な高周波特性を達成している。
- 20 25 引き続き、多層プリント配線板 3010 の製造方法について説明する。まず、多層プリント配線板の製造方法に用いる A. 無電解めっき用接着剤、B. 層間樹脂絶縁剤、C. 樹脂充填剤、D. ソルダーレジスト組成物の組成について説明する。

A. 無電解めつき用接着剤調製用の原料組成物（上層用接着剤）の調製

(1) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、分子量 2500）の 25% アクリル化物を 80 wt % の濃度で DMDG に溶解させた樹脂液を 35 重量部、感光性モノマー（東亜合成社製、アロニックス M315）3.15 重量部、消泡剤（サンノプロ社製、S-65）0.5 重量部、NMP 3.6 重量部を 5 攪拌混合することにより樹脂組成物①を得た。

(2) ポリエーテルスルフォン（PES）12 重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成社製、ポリマー・ポール）の平均粒径 1.0 μm のものを 7.2 重量部、平均粒径 0.5 μm のものを 3.09 重量部、を混合した後、さらに NMP 30 重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合することにより樹脂組成物②を得た。

10 (3) イミダゾール硬化剤（四国化成社製、2E4MZ-CN）2 重量部、光開始剤（チバガイギー社製、イルガキュア I-907）2 重量部、光増感剤（日本化薬社製、DETX-S）0.2 重量部、NMP 1.5 重量部を攪拌混合することにより硬化剤組成物③を得た。

B. 層間樹脂絶縁剤調製用の原料組成物（下層用接着剤）の調製

15 (1) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、分子量 2500）の 25% アクリル化物を 80 wt % の濃度で DMDG に溶解させた樹脂液を 35 重量部、感光性モノマー（東亜合成社製、アロニックス M315）4 重量部、消泡剤（サンノプロ社製、S-65）0.5 重量部、NMP 3.6 重量部を攪拌混合することにより樹脂組成物①を得た。

20 (2) ポリエーテルスルフォン（PES）12 重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成社製、ポリマー・ポール）の平均粒径 0.5 μm のものを 14.49 重量部、を混合した後、さらに NMP 30 重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合することにより樹脂組成物②を得た。

(3) イミダゾール硬化剤（四国化成社製、2E4MZ-CN）2 重量部、光開始剤（チバガイギー社製、イルガキュア I-907）2 重量部、光増感剤（日本化薬社製、DETX-S）0.2 重量部、NMP 1.5 重量部を攪拌混合することにより硬化剤組成物③を得た。

C. 樹脂充填剤の調整

(1) ビスフェノール F 型エポキシモノマー（油化シェル社製、分子量 310、

商品名：YL 983U) 100重量部と平均粒径1.6 μmで表面にシランカッピング剤がコーティングされたSiO₂球状粒子〔アドマテック社製、CRS 1101-CE、ここで、最大粒子の大きさは後述する内層鋼パターンの厚さ(15 μm)以下とする。〕170重量部、レベリング剤(サンノプロ社製、商品名ペレノールS4)1.5重量部を3本ロールにて混練し、その混合物の粘度を23±1°Cで45,000~49,000cpsに調整した。

(2)イミダゾール硬化剤(四国化成社製、商品名：2E4MZ-CN)6.5重量部。

(3)混合物(1)と(2)を混合して、樹脂充填剤を調製した。

10 D. ソルダーレジストの調整

DMDGに溶解させた60重量%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬社製)のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量4000)を46.67g、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル社製、エピコート1001)15.0g、イミダゾール硬化剤(四国化成社製、2E4MZ-CN)1.6g、感光性モノマーである多価アクリルモノマー(日本化薬社製、R604)3g、同じく多価アクリルモノマー(共栄社化学社製、DPE6A)1.5g、分散系消泡剤(サンノプロ社製、S-65)0.71gを混合し、さらにこの混合物に対して光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学社製)を2g、光増感剤としてのミヒラーケトン(関東化学社製)を0.2g加えて、粘度を25°Cで2.0Pa·sに調整したソルダーレジスト組成物を得た。

多層プリント配線板の製造

(1)厚さ0.8mmのガラスエポキシ樹脂からなる基板3030の両面に12μmの銅箔3031がラミネートされている銅張積層板3030A(三菱瓦斯化学社製、HL830)を出発材料とした(図17(A)参照)。両面の銅箔3031をエッチング液(三菱瓦斯化学社製、SE-07)を用いて厚さを3μmに調整した(図17(B)参照)。

(2)この基板3030に対して、Φ0.3mmのドリルを用いて貫通孔3032を穿設した(図17(C)参照)。その後、過マンガン酸カリウムにて、貫通

孔3032の壁面をデスマニア処理した。

(3) 基板3030の全面に触媒処理をした後、無電解めっき膜3035を0.1 μm形成してから、該無電解めっき膜3035を介して電流を流し、電解銅めつきを1 A/dm²で行い、15 μmのめっき膜3033を形成した(図17(5D)参照)。これにより、貫通孔3032にスルーホール3036を形成した。

(4) 該めっき膜3033の形成された銅箔3031の表面に、ドライフィルムレジスト(旭化成社製、AQ4059:図示せず)を付着させ、L/S=50/50 μmでパターンを形成し、塩化第二銅にてエッチングしてから、2%のNaOHにてレジストを剥離することで、導体回路3034を形成した(図17(10E)参照)。

次に、導体回路(内層銅パターン)3034の表面と、スルーホール3036のランド3036a表面と内壁とに、それぞれ、粗化面3038を設けた(図18(F)参照)。粗化面3038は、前述の基板3030を水洗し、乾燥した後、エッティング液を基板の両面にスプレイで吹きつけて、導体回路3034の表面とスルーホール3036のランド3036a表面と内壁とをエッティングすることによって形成した。エッティング液には、イミダゾール銅(II)錯体10重量部、グリコール酸7重量部、塩化カリウム5重量部、イオン交換水78重量部を混合したもの用いた。

(5) 次いで、樹脂層3040を配線基板の導体回路3034間とスルーホール3036内に設けた(図18(G)参照)。樹脂層3040は、予め調製した上記Cの樹脂充填剤を、ロールコーティングにより配線基板の両面に塗布し、導体回路の間とスルーホール内に充填し、100°Cで1時間、120°Cで3時間、150°Cで1時間、180°Cで7時間、それぞれ加熱処理することにより硬化させて形成した。

(6) (5)の処理で得た基板3030の片面を、ベルトサンダー研磨した。この研磨で、#600のベルト研磨紙(三共理化学社製)を用い、導体回路3034の粗化面3038やスルーホール3036のランド3036a表面に樹脂充填剤3040が残らないようにした(図18(H)参照)。次に、このベルトサンダー研磨による傷を取り除くために、バフ研磨を行った。このような一連の研磨

を基板の他方の面についても同様に行った。

得られた配線基板3030は、導体回路3034間に樹脂層3040が設けられ、スルーホール3036内に樹脂層3040が設けられている。導体回路3034の粗化面3038とスルーホール3036のランド3036a表面の粗化面5が除去されており、基板両面が樹脂充填剤により平滑化されている。樹脂層3040は導体回路3034側面の粗化面3038又はスルーホール3036のランド部3036a側面の粗化面3038と密着し、また、樹脂層はスルーホールの内壁の粗化面と密着している。

(7) 更に、露出した導体回路3034とスルーホール3036のランド3036a上面をエッチング処理で粗化して、深さ $3\mu\text{m}$ の粗化面3042を形成した(図18(I)参照)。

この粗化面3042をスズ置換めっきして、 $0.3\mu\text{m}$ の厚さのSn層(図示せず)を設けた。置換めっきは、ホウフッ化スズ0.1モル/L、チオ尿素1.0モル/L、温度50°C、pH=1.2の条件で、粗化面をCu-Sn置換反応15させた。

(8) 得られた配線基板3030の両面に、前記Bで得られた粘度1.5Pa·sの層間樹脂絶縁剤(下層用)3044を調製後24時間以内にロールコーナで塗布し、水平状態で20分間放置してから、60°Cで30分の乾燥(プリベーク)を行い、次いで、前記Aで得られた粘度7Pa·sの感光性の接着剤溶液(上層用)3046を調製後24時間以内に塗布し、水平状態で20分間放置してから、60°Cで30分の乾燥(プリベーク)を行い、厚さ $35\mu\text{m}$ の接着剤層3050αを形成した(図19(J)参照)。

(9) 前記(8)で接着剤層を形成した基板3030の両面に、図示しない $85\mu\text{m}\phi$ の黒円が印刷されたフォトマスクフィルム(図示せず)を密着させ、超高压水銀灯により 500mJ/cm^2 で露光した。これをDMTG溶液でスプレー現像し、さらに、当該基板3030を超高压水銀灯により 3000mJ/cm^2 で露光し、100°Cで1時間、120°Cで1時間、その後150°Cで3時間の加熱処理(ポストベーク)をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた $85\mu\text{m}\phi$ の開口(バイアホール形成用開口)3048を有する

厚さ 3.5 μm の層間樹脂絶縁層（2層構造）3050 を形成した（図 19（K）参照）。なお、バイアホールとなる開口 3048 には、スズめっき層（図示せず）を部分的に露出させた。

（10）得られた基板 3030 をクロム酸に 1 分間浸漬し、接着剤層 3050 の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去した。この処理によって、粗化面を、接着剤層 3050 の表面に形成した。その後、得られた基板 3030 を中和溶液（シブレイ社製）に浸漬してから水洗した（図 19（L）参照）。

更に、配線基板 3030 の表面に、パラジウム触媒（アトテック社製）を付与することにより、無電解めっき膜 3044 表面およびバイアホール用開口 3048 の粗化面に触媒核を付けた。

（11）得られた基板 3030 を以下の条件の無電解銅めっき浴中に浸漬し、厚さ 1.6 μm の無電解銅めっき膜 3052 を基板 3030 の全体に形成した（図 19（M）参照）。

無電解めっき液；

15	E D T A :	1 5 0 g / L
	硫酸銅 :	8 2 0 g / L
	H C H O :	3 0 m L / L
	N a O H :	4 0 g / L
	α、α' - ビピリジル :	8 0 m g / L
20	P E G :	0. 1 g / L

無電解めっき条件；

70 °C の液温度で 30 分

（12）次に、市販の感光性ドライフィルム（図示せず）を無電解銅めっき膜 3052 に張り付け、パターンが印刷されたマスクフィルム（図示せず）を載置した。

この基板 3030 を、100 mJ / cm² で露光し、その後 0.8% 炭酸ナトリウムで現像処理して、厚さ 1.5 μm のめっきレジスト 3054 を設けた（図 20（N）参照）。

（13）次いで、得られた基板に以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ 1.5 μ

mの電解銅めっき膜3056を形成した(図20(O)参照)。

電解めっき液:

硫酸: 180 g/L

硫酸銅: 80 g/L

5 添加剤: 1 mL/L (添加剤はアトテックジャパン社製:商品名カバラ
シドGL)

電解めっき条件:

電流密度: 1 A/dm²

時間: 30分

10 温度: 室温

(14) めっきレジスト3054を5%KOHで剥離除去した後、硫酸と過酸化水素混合液でエッティングし、めっきレジスト下の無電解めっき膜3052を溶解除去し、無電解めっき3052および電解銅めっき膜3056からなる厚さ18 μ m(10~30 μ m)の導体回路3058およびバイアホール3060を得た
15 (図20(P)参照)。

更に、70°Cで80g/Lのクロム酸に3分間浸漬して、導体回路3058間の無電解めっき用接着剤層3050の表面を1 μ mエッティング処理し、表面のパラジウム触媒を除去した。

(15) (7)と同様の処理を行い、導体回路3058およびバイアホール3060の表面にCu-Ni-Pからなる粗化面3062を形成し、さらにその表面にSn置換を行った(図21(Q)参照)。

(16) (8)~(14)の工程を繰り返すことにより、さらに上層の層間樹脂絶縁層3160とバイアホール3160および導体回路3158を形成した。さらに、バイアホール3160および該導体回路3158の表面に粗化層3162を形成し、多層プリント配線板を完成した(図21(R)参照)。なお、この上層の導体回路を形成する工程においては、Sn置換は行わなかった。

(17) そして、上述した多層プリント配線板にはんだバンプを形成した。前記(16)で得られた基板3030両面に、上記Dにて説明したソルダーレジスト組成物を45 μ mの厚さで塗布した。次いで、70°Cで20分間、70°Cで30

分間の乾燥処理を行った後、円パターン（マスクパターン）が描画された厚さ 5 mm のフォトマスクフィルム（図示せず）を密着させて載置し、 1000 mJ/cm^2 の紫外線で露光し、DMTG 現像処理した。そしてさらに、80°C で 1 時間、100°C で 1 時間、120°C で 1 時間、150°C で 3 時間の条件で加熱処理
5 し、はんだパッド部分（バイアホールとそのランド部分を含む）に開口（開口径 200 μm）3071 を有するソルダーレジスト層（厚さ 20 μm）3070 を形成した（図 21 (S) 参照）。

(18) 次に、塩化ニッケル $2.31 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ / 次亜リン酸ナトリウム $2.8 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ / クエン酸ナトリウム $1.85 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ / からなる pH = 4.5 の無電解ニッケルめっき液に該基板 3030 を 20 分間浸漬して、開口部 3071 に厚さ 5 μm のニッケルめっき層 3072 を形成した。さらに、その基板を、シアノ化金カリウム $4.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ / 塩化アンモニウム $1.87 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ / クエン酸ナトリウム $1.16 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ / 次亜リン酸ナトリウム $1.7 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ / からなる無電解金めっき液に 80°C の条件で 7 分 20 秒間浸漬して、ニッケルめっき層 3072 上に厚さ 0.03 μm の金めっき層 3074 を形成することで、バイアホール 3160 および導体回路 3158 に半田パッド 3075 を形成した（図 22 (T) 参照）。

(19) そして、ソルダーレジスト層 3070 の開口部 3071 に、半田ペーストを印刷して 200°C でリフローすることにより、半田バンプ（半田体）3076 U、3076 D を形成し、多層プリント配線板 3010 を形成した（図 22 (U) 参照）。

本実施例では、予め銅箔 3031 をエッチングにより薄くしてあるため、導体回路 3034 を形成する銅箔 3031 とめっき膜 3033 とを加えた厚さが薄くなり、上述したパターンエッチングにより微細に導体回路 3034 を形成することが可能であった。

実施例 5

実施例 5 に係る多層プリント配線板の製造方法について図 24 を参照して説明する。

(1) この実施例5では、両面銅張積層板3030AとしてFR-5基板(松下電工社製、R5715S)を用いた(図24(A)参照)。まず、両面の銅箔3031をエッティング液(三菱瓦斯化学社製、SE-07)を用いて厚さを3μmに調整した(図24(B)参照)。

5 (2) この基板3030に対して、Φ0.3mmのドリルを用いて貫通孔3032を穿設した(図24(C)参照)。その後、過マンガン酸カリウムにて、貫通孔3032の壁面をデスマニア処理した。

(3) 基板3030の全面に触媒処理をした後、無電解めっき膜3035を0.1μm形成してから、日合モートン社製ドライフィルムレジスト(NIT225)にて、 $L/S = 30/30 \mu\text{m}$ のチャンネルパターン(めっきレジスト)3092を形成した(図24(D)参照)。

(4) 上記無電解めっき膜3035を給電部としてレジスト非形成部に15μmの電解めっき膜3033および3μmの半田めっき膜3094を形成した(図24(E)参照)。

15 (5) 2%のNaOHにてレジスト3092を剥離した後、塩化第二銅液にてレジスト3092下の無電解めっき膜3035および銅箔3031をエッティングし、導体回路3034を形成してから、半田剥離液によって半田めっき膜3094を除去した(図24(F)参照)。

以下の工程は、図18～図22を参照して上述した実施例4と同様であるため、20 説明を省略する。

実施例5では、両面銅張積層板の銅箔3031をエッティングにより予め薄くした。

このため、レジスト3092下の導体膜(無電解めっき膜)3035および銅箔3031をエッティングにより除去する際に、予め銅箔3031を薄くしてあるため、該導体膜3035と銅箔3031とを加えた厚さが薄くなり、微細な回路を形成することが可能であった。

実施例6

実施例6の多層プリント配線板の製造工程について、図25を参照して説明する。

(1) 厚さ0.8mmのガラスエポキシ樹脂からなる基板3030の両面に12 μm の銅箔3031がラミネートされているFR-5の銅張積層板3030A(日立化成工業社製、EA697)を出発材料とした(図25(A)参照)。両面の銅箔3031をエッティング液(三菱瓦斯化学社製、SE-07)を用いて厚さ5 μm に調整した(図25(B)参照)。

(2) この基板3030に対して、この銅張積層板3030Aに、炭酸ガスレーザ(三菱電機社製、ML605GTL)を用いて、30mJ、 $52 \times 10^{-6}\text{秒}$ のパルス条件で15ショットの条件でレーザを照射して、直径 $100\mu\text{m}$ の貫通孔3032を設けた(図25(C)参照)。その後、過マンガン酸カリウムにて、10貫通孔3032の壁面をデスマニア処理した。

(3) 基板3030の全面に触媒処理をした後、無電解めっきを $0.1\mu\text{m}$ 形成してから、該無電解めっきを介して電流を流し、電解銅めっきを $1\text{A}/\text{dm}^2$ で行い、 $15\mu\text{m}$ のめっき膜3033を形成した(図25(D)参照)。これにより、貫通孔3032にスルーホール3036を形成した。

(4) 該めっき膜3033の形成された銅箔3031の表面に、ドライフィルムレジスト(旭化学社製、AQ4059)図示せずを付着させ、 $L/S = 50/50\mu\text{m}$ でパターンを形成し、塩化第二銅にてエッティングしてから、2%のNaOHにてレジストを剥離することで、導体回路3034を形成した(図25(E)参照)。以下の工程は、図18～図22を参照して上述した実施例4と同様であるため、説明を省略する。

実施例6では、予め銅箔3031をエッティングにより薄くしてあるため、導体回路3034を形成する銅箔3031とめっき膜3033とを加えた厚さが薄く、上述したパターンエッティングにより微細な導体回路3034を形成することが可能であった。

なお、実施例4および5においては、ドリルで貫通孔を穿設したが、実施例6のようにレーザにより貫通孔を穿設することも可能である。また、上述した実施例では、コア基板3030上の導体回路3034を形成後、樹脂3040を塗布して基板表面を平滑化したが、本実施例では、導体回路3034の厚さを薄くしてあるため、係る平滑化処理を行うことなくフラットな多層プリント配線板を形

成することができた。

実施例 7

- 実施例 7 における多層プリント配線板の製造工程について、図 26 を参照して説明する。基本的には、実施例 4 と同様であるが、図 26 (A) に示すように、
 5 導体回路 3034、スルーホール 3036 を形成した後、図 26 (B) に示すように、スルーホール 3036 にのみ樹脂充填剤 3040 を充填した。スルーホール 3036 への充填は、スルーホール相当部位に開口が設けられた印刷マスク (図示せず) を使用することにより行った。次に図 26 (C) に示すように表面を研磨し、さらに図 26 (D) に示すように導体回路表面に Cu-Ni-P からなる粗化層 3042 を形成した。

- その粗化層の形成方法は以下のようである。すなわち、基板をアルカリ脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd 触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 $3.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ / 1、硫酸ニッケル $2.4 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ / 1、クエン酸 $5.2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ / 1、
 15 次亜リン酸ナトリウム $2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ / 1、ホウ酸 $5.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ / 1、界面活性剤 (日信化学工業社製、サーフィノール 465) 1.0 g/l の水溶液からなる pH = 9 の無電銅めっき浴に基板を浸漬し、浸漬 2 分後から 1 秒に 1 回の割合で縦方向に振動させて、銅導体回路 3034 およびスルーホール 3036 のランドの表面のニッケル層上に Cu-Ni-P からなる針状合金から
 20 なる厚さ $5 \mu \text{m}$ 粗化層を設けた。

さらに、実施例 4 と同様に Sn 置換を行った。

その後、図 26 (E) に示すように、層間樹脂絶縁層 3044、3046 を設けた。コア基板の導体回路 3034 が薄いので、導体回路間に樹脂を埋めなくとも層間樹脂絶縁層表面を平坦化することが可能であった。

実施例 8

A. 無電解めっき用接着剤の調製

(1) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬社製、分子量 : 2500) の 25% アクリル化物 3.5 重量部、感光性モノマー (東亜合成社製、アロニックス M325) 3.15 重量部、消泡剤 0.5 重量部および N- メチルピロリド

ン（NMP）3.6重量部を容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。

(2) ポリエーテルスルファン（PES）1.2重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成社製、ポリマーポール）の平均粒径 $1.0\mu m$ のもの7.2重量部および平均粒径 $0.5\mu m$ のもの3.09重量部を別の容器にとり、攪拌混合した後、さらにNMP3.0重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合し、別の混合組成物を調製した。

(3) イミダゾール硬化剤（四国化成社製、2E4MZ-CN）2重量部、光重合開始剤であるベンゾフェノン2重量部、光増感剤であるミヒラーケトン0.2重量部およびNMP1.5重量部をさらに別の容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。

そして、(1)、(2)および(3)で調製した混合組成物を混合することにより無電解めっき用接着剤を得た。

B. 多層プリント配線板の製造方法

(1) 厚さ1mmのガラスエポキシ樹脂またはBT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂からなる基板4001の両面に $18\mu m$ の銅箔4008がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした（図28(a)参照）。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、続いてめっきレジストを形成した後、この基板に無電解銅めっき処理を施してスルーホール4009を形成し、さらに、銅箔を常法に従いパターン状にエッチングすることにより、基板の両面に内層銅パターン（下層導体回路）4004を形成した。

下層導体回路4004を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、NaOH(10g/l)、NaClO₂(40g/l)、Na₃PO₄(6g/l)の水溶液を酸化浴（黒化浴）とする酸化浴処理を行い、そのスルーホール4009を含む下層導体回路4004の全表面に粗化面4004a、4009aを形成した（図28(b)参照）。

(2) エポキシ樹脂を主成分とする樹脂充填剤4010を、基板の両面に印刷機を用いて塗布することにより、下層導体回路4004間またはスルーホール4009内に充填し、加熱乾燥を行った。すなわち、この工程により、樹脂充填剤4

010が下層導体回路4004の間あるいはスルーホール4009内に充填される（図28（c）参照）。

（3）上記（2）の処理を終えた基板の片面を、ベルト研磨紙（三共理化学社製）を用いたベルトサンダー研磨により、下層導体回路4004の表面やスルーホール4009のランド表面に樹脂充填剤4010が残らないように研磨し、ついで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。そして、充填した樹脂充填剤4010を加熱硬化させた（図28（d）参照）。

このようにして、スルーホール4009等に充填された樹脂充填剤4010の表層部および下層導体回路4004上面の粗化層4004aを除去して基板両面を平滑化し、樹脂充填剤4010と下層導体回路4004の側面とが粗化面4004aを介して強固に密着し、またスルーホール4009の内壁面と樹脂充填剤4010とが粗化面4009aを介して強固に密着した配線基板を得た。

（4）次に、上記工程を経た配線基板を、塩化ニッケル（30g／1）、次亜リン酸ナトリウム（10g／1）およびクエン酸ナトリウム（10g／1）を含む水溶液からなる90℃の無電解ニッケル浴に浸漬し、導体回路4004の上面、スルーホール4009のランド上面に厚さ1.2μmのニッケル層4011aを形成した。

（5）さらに、ニッケル層4011aが形成された下層導体回路4004およびスルーホール4009のランド上面に、厚さ2μmのCu-Ni-Pからなる多孔質な合金の粗化層4011bを形成し、さらにこの粗化層4011bの表面に厚さ0.3μmのSn層を設けた（図29（a）参照）。但し、Sn層については図示しない。

その粗化層4011bの形成方法は以下のようである。すなわち、基板をアルカリ脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸とからなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した。

次に、硫酸銅（ 3.2×10^{-2} mol/l）、硫酸ニッケル（ 2.4×10^{-3} mol/l）、クエン酸（ 5.2×10^{-2} mol/l）、次亜リン酸ナトリウム（ 2.7×10^{-1} mol/l）、ホウ酸（ 5.0×10^{-1} mol/l）、界面活性

剤（日信化学工業社製、サーフィノール465）（1.0 g／l）の水溶液からなるpH=9の無電解銅めっき浴に基板を浸漬し、浸漬2分後から1秒に1回の割合で縦方向に振動させて、銅の導体回路4004およびスルーホール4009のランドの表面のニッケル層4011a上に、Cu-Ni-Pの針状合金からなる粗化層4011bを設けた。

（6）基板の両面に、上記Aにおいて記載した組成の無電解めっき用接着剤をロールコータを用いて2回塗布し、水平状態で20分間放置してから、60°Cで30分の乾燥を行った（図29（b）参照）。

（7）上記（6）で無電解めっき用接着剤の層を形成した基板の両面に、直径200 μmの黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高压水銀灯により500 mJ/cm²強度で露光した。これをジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）溶液でスプレー現像することにより、その接着剤の層に直径85 μmのバイアホール用開口4006を形成した。さらに、当該基板を超高压水銀灯により3000 mJ/cm²で露光し、100°Cで1時間、その後150°Cで5時間の加熱処理を行うことにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口（バイアホール用開口4006）を有する厚さ35 μmの層間樹脂絶縁層4002を形成した（図29（c）参照）。なお開口のアスペクト比は、0.41である。

（8）バイアホール用開口4006を形成した基板を、クロム酸水溶液（7500 g/l）に73°Cで20分間浸漬し、層間樹脂絶縁層4002の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去してその表面を粗化し、粗化面を得た。その後、中和溶液（シプレイ社製）に浸漬してから水洗いした（図29（d）参照）。

さらに、粗面化処理した該基板の表面に、パラジウム触媒（アトテック社製）を付与することにより、層間絶縁材層4002の表面およびバイアホール用開口4006の内壁面に触媒核を付着させた。

（9）次に、以下の組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ0.8 μmの無電解銅めっき膜4012を形成した（図30（a）参照）。

[無電解めっき水溶液]

EDTA

150 g/l

	硫酸銅	2 0	g / l
	H C H O	3 0	m l / l
	N a O H	4 0	g / l
	α 、 α' -ビビリジル	8 0	m g / l
5	P E G	0. 1	g / l

〔無電解めっき条件〕

70°Cの液温度で30分

(10) 市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜4012に貼り付け、マスクを載置して、100mJ/cm²で露光し、0.8%炭酸ナトリウム水溶液で現像処理することにより、めっきレジスト4003を設けた(図30(b)参照)。

(11) ついで、以下の条件で電気銅めっきを施し、厚さ16μmの電気銅めっき膜4013を形成した(図30(c)参照)。

- a) クリーナー・コンディショナー水溶液(アトテックジャパン社製 FR1000g/l)および硫酸水溶液(180g/l)に50°C、5分間浸漬して、シヨック揺動を行った。
- b) 50°Cで2回湯洗を行った。
- c) 10容量%の硫酸水溶液に浸漬して1分間攪拌した。
- d) 水洗を2回行った。
- 20 e) 電気めっき液に浸漬して、直流電気めっきを施した。この直流電気めっきによりバイアホールが充填され、無電解銅めっき膜4012と電気銅めっき膜4013からなるL/S=37/37μmで厚さ16μmの導体回路4005および上面が平坦化されたバイアホール4007が形成された。

〔電気めっき水溶液〕

25	硫酸	2 2 0	g / l
	硫酸銅	6 5	g / l
	塩素イオン	4 0	p p m
	チオ尿素	0. 4	mmol / l

〔電気めっき条件〕

電流密度	1. 5 A / d m ²
時間	48. 5 分
温度	20 °C
陽極	含リン銅

5 (12) さらに、塩化ニッケル (30 g / l) 、次亜リン酸ナトリウム (10 g / l) およびクエン酸ナトリウム (10 g / l) を含む水溶液からなる90°Cの無電解ニッケル浴に浸漬し、導体回路上面、スルーホールランド4007上面に厚さ1.2 μmのニッケル層4011aを形成した(図30(d)参照)。

10 さらに、めっきレジスト4003を5%KOH水溶液で剥離除去した後、そのめっきレジスト4003下の無電解めっき膜4012を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去した(図31(a)参照)。

(13) 導体回路4005を形成した基板に対し、上記(5)と同様の処理を行い、導体回路4005の表面に厚さ2 μmのCu-Ni-Pからなる合金粗化層4011bを形成した(図31(b)参照)。

15 (14) 上記(6)～(13)の工程を、繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成し(図31(c)参照)、この後、ソルダーレジスト層およびハンダバンプを形成することにより多層プリント配線板を得た。

実施例9

チオ尿素濃度を0.3 mmol/lに調整したほかは、実施例8と同様にして、20 多層プリント配線板を得た。

実施例10

チオ尿素濃度を0.5 mmol/lに調整したほかは、実施例8と同様にして、多層プリント配線板を得た。

実施例11

25 チオ尿素濃度を0.15 mmol/lに調整したほかは、実施例8と同様にして、多層プリント配線板を得た。

実施例12

チオ尿素濃度を1.30 mmol/lに調整したほかは、実施例8と同様にして、多層プリント配線板を得た。

実施例 1 3

チオ尿素に代えて、0.4 mmol/lのポリエチレングリコールの水溶液を使用したほかは、実施例 8 と同様にして、多層プリント配線板を得た。

実施例 1 4

- 5 チオ尿素に代えて、シアン化ナトリウム0.4 mmol/lの水溶液を使用したほかは、実施例 8 と同様にして、多層プリント配線板を得た。

比較例 2

チオ尿素濃度を0.08 mmol/lに調整したほかは、実施例 8 と同様にして、多層プリント配線板を得た。

10 比較例 3

チオ尿素濃度を1.55 mmol/lに調整したほかは、実施例 8 と同様にして、多層プリント配線板を得た。

- 以上、実施例 8～1 4 および比較例 2～3 で得られた多層プリント配線板について、断面を光学顕微鏡で観察して、開口の充填性、導体回路の厚さ、バイアホール上面の平坦性について確認した。その結果を下記の表 4 に示した。

表 4

	開口の充填性	バイアホール上面の平坦性	導体回路の厚み(μm)
実施例 8	完全充填	平坦	16.5
実施例 9	完全充填	平坦	16.5
実施例 10	完全充填	平坦	16.5
実施例 11	完全充填	中央にやや盛り上がり	16.5
実施例 12	完全充填	中央にやや窪み	16.5
実施例 13	完全充填	平坦	16.5
実施例 14	完全充填	平坦	16.5
比較例 2	完全充填	盛り上がり	形成されず
比較例 3	充填されず	大きな窪み	16.5

上記表 4 に示した結果より明らかなように、電気めっきを行う際、めっき液として、その濃度が 0.1 ~ 1.5 mmol/l の添加剤を含む水溶液を使用することにより、バイアホール用開口の完全充填と導体回路の形成とを同時に実現することができた。

また、電気めっき液中のチオ尿素の濃度を 0.3 ~ 0.5 mmol/l に設定することにより、バイアホールの上面が平坦化された。

実施例 15

以下、実施例 15 に係る多層プリント配線板の製造方法について図を参照して説明する。

まず、実施例 15 の多層プリント配線板の製造方法に用いる A. 無電解めっき用接着剤、B. 層間樹脂絶縁剤、C. 樹脂充填剤、D. ソルダーレジスト組成物の組成について説明する。

A. 無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物（上層用接着剤）の調製

[樹脂組成物①]

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、分子量2500）の25%アクリル化物を80wt%の濃度でDMDGに溶解させた樹脂液を35重量部、感光性モノマー（東亜合成社製 アロニックスM315）3.15重量部、
5 消泡剤（サンノプロ社製 S-65）0.5重量部、NMP3.6重量部を攪拌混合して得た。

[樹脂組成物②]

ポリエーテルスルフォン（PES）12重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成
10 社製 ポリマーポール）の平均粒径1.0μmのものを7.2重量部、平均粒径
0.5μmのものを3.09重量部、を混合した後、さらにNMP30重量部を
添加し、ビーズミルで攪拌混合して得た。

[硬化剤組成物③]

イミダゾール硬化剤（四国化成社製、2E4MZ-CN）2重量部、光開始剤
15 （チバガイギー社製、イルガキュアI-907）2重量部、光増感剤（日本化薬
社製、DETX-S）0.2重量部、NMP1.5重量部を攪拌混合して得た。

B. 層間樹脂絶縁剤調製用の原料組成物（下層用接着剤）の調製

[樹脂組成物①]

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、分子量2500）の25%アクリル化物を80wt%の濃度でDMDGに溶解させた樹脂液を35重量部、感光性モノマー（東亜合成社製、アロニックスM315）4重量部、消泡剤（サンノプロ社製、S-65）0.5重量部、NMP3.6重量部を攪拌混合して得た。

[樹脂組成物②]

25 ポリエーテルスルフォン（PES）12重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成
社製、ポリマーポール）の平均粒径0.5μmのものを14.49重量部、を混合
した後、さらにNMP30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合して得た。

[硬化剤組成物③]

イミダゾール硬化剤（四国化成製、2E4MZ-CN）2重量部、光開始剤（

チバガイギー社製、イルガキュアI-907) 2重量部、光増感剤(日本化薬社製、DETX-S)0.2重量部、NMP1.5重量部を攪拌混合して得た。

C. 樹脂充填剤調製用の原料組成物の調製

[樹脂組成物①]

5 ビスフェノールF型エポキシモノマー(油化シェル社製、分子量310、YL
983U)100重量部、表面にシランカップリング剤がコーティングされた平
均粒径1.6μmのSiO₂球状粒子(アドマテック社製、CRS 1101-C
E、ここで、最大粒子の大きさは後述する内層銅パターンの厚さ(15μm)以
下とする)170重量部、レベリング剤(サンノプロ社製、ペレノールS4)1.
10 5重量部を攪拌混合することにより、その混合物の粘度を23±1°Cで45,0
00~49,000cpsに調整して得た。

[硬化剤組成物②]

イミダゾール硬化剤(四国化成社製、2E4MZ-CN)6.5重量部。

D. ソルダーレジスト組成物の調製

15 DMDGに溶解させた60重量%のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日
本化薬社製)のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分
子量4000)を46.67g、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%の
ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル社製、エピコート1001)15.
0g、イミダゾール硬化剤(四国化成社製、2E4MZ-CN)1.6g、感光
性モノマーである多価アクリルモノマー(日本化薬社製、R604)3g、同じ
く多価アクリルモノマー(共栄社化学社製、DPE6A)1.5g、分散系消泡
剤(サンノプロ社製、S-65)0.71gを混合し、さらにこの混合物に対して
光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学社製)を2g、光増感剤としての
ミヒラーケトン(関東化学社製)を0.2g加えて、粘度を25°Cで2.0Pa
·sに調整したソルダーレジスト組成物を得た。

なお、粘度測定は、B型粘度計(東京計器、DVL-B型)で60rpmの場合
はローターNo.4、6rpmの場合はローターNo.3によった。

引き続き、実施例15に係る多層プリント配線板の製造工程について図32~
図37を参照して説明する。この実施例15では、多層プリント配線板をセミア

ディティプ法により形成した。

- (1) 図32 (A) に示すように厚さ1mmのガラスエポキシ樹脂またはB T (ビスマレイミドトリアジン) 樹脂からなる基板5030の両面に18 μ mの銅箔5012がラミネートされている銅張積層板5030Aを出発材料とした。まず、5 この銅張積層板5030Aにレーザ加工機によりスルーホール形成用の貫通孔5016を開けた (図32 (B) 参照)。

なお、上記工程において、レーザ加工機としては、炭酸ガスレーザ加工機、U Vレーザ加工機、エキシマレーザ加工機などを使用できる。貫通孔5016の直径Dは100～200 μ mがよい。ここで、炭酸ガスレーザ加工機は、加工速度10が速く、安価に加工できるため工業的に用いるには最も適しており、第五群の本発明において、最も望ましいレーザ加工機である。

すなわち、ドリル加工で貫通孔を形成した際には、最小でも孔径Dが300 μ mになり、図36 (S) を参照して上述した実施例で、スルーホールの孔5016を覆うようにバイアホール5060を形成した際に、該バイアホール5060お15 の径が大きくなり、層間樹脂絶縁層5050に形成するバイアホール5060および導体配線5058の密度を低くせざるを得ない。このため、本実施例では、レーザを用いて貫通孔5016の直径を200 μ m以下に押さえることで、層間樹脂絶縁層5050側での配線密度の低下を防いでいる。なお、ここで、孔径を100 μ m以上としているのは、100 μ m以下の径の貫通孔は、レーザ加工によ20っても形成が困難であるからである。なお、ここでは、レーザにより200 μ m以下の貫通孔を形成しているが、従来と同様にドリル加工によって300 μ mの貫通孔を形成し、貫通孔を覆うようにバイアホールを形成することで、配線長を短縮することができる。

(2) 引き続き、コア基板5030に無電解めっき処理を施し、貫通孔5016の内壁にめっき膜5018を形成した (図32 (C) 参照)。

(3) 次に、コア基板5030の銅箔5012をパターン状にエッチングし、スルーホール5036および導体回路 (内層銅パターン) 5034を形成した (図32 (D) 参照)。

(4) 内層銅パターン5034およびスルーホール5036を形成した基板50

30を水洗いし、乾燥した後、酸化浴（黒化浴）として、NaOH（10g/l）、NaClO₂（40g/l）、Na₃PO₄（6g/l）、還元浴として、NaOH（10g/l）、NaBH₄（6g/l）を用いた酸化一還元処理により、内層銅パターン5034およびスルーホール5036の表面に粗化層5038を5 設けた（図32（E）参照）。

（5）Cの樹脂充填剤調製用の原料組成物を混合混練して樹脂充填剤を得た。

（6）前記（5）で得た樹脂充填剤5028を、調製後24時間以内に基板5030の両面にロールコーダを用いて塗布することにより、導体回路（内層銅パターン）5034と導体回路5034との間、および、スルーホール5036内に10 充填し、70°C、20分間で乾燥させ、他方の面についても同様にして樹脂充填剤5028を導体回路5034間あるいはスルーホール5036内に充填し、70°C、20分間で加熱乾燥させた（図33（F）参照）。

（7）前記（6）の処理を終えた基板5030の片面を、#600のベルト研磨紙（三共理化学社製）を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パターン5034の表面やスルーホール5036のランド5036a表面に樹脂充填剤5028が残らないように研磨し、次いで、前記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った（図33（G）参照）。

次いで、100°Cで1時間、120°Cで3時間、150°Cで1時間、180°Cで7時間の加熱処理を行って樹脂充填剤5028を硬化した。

このようにして、スルーホール5036等に充填された樹脂充填剤5028の表層部および内層導体回路5034上面の粗化層5038を除去して基板5030両面を平滑化した上で、樹脂充填剤5028と内層導体回路5034の側面とが粗化層5038を介して強固に密着し、またスルーホール5036の内壁面と25 樹脂充填剤5028とが粗化層5038を介して強固に密着した配線基板を得た。

すなわち、この工程により、樹脂充填剤5028の表面と内層銅パターン5034の表面が同一平面となるようにした。

（8）導体回路5034を形成した基板5030にアルカリ脱脂してソフトエッチングして、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、P

d触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 $3 \cdot 2 \times 10^{-2}$ mol/l、硫酸ニッケル $3 \cdot 9 \times 10^{-3}$ mol/l、錯化剤 $5 \cdot 4 \times 10^{-2}$ mol/l、次亜リン酸ナトリウム $3 \cdot 3 \times 10^{-1}$ mol/l、ホウ酸 $5 \cdot 0 \times 10^{-1}$ mol/l、界面活性剤（日信化学工業社製、サーフィール465）0.1 g/l, PH=9からなる無電解めっき液に浸漬し、浸漬1分後に、4秒当たり1回の割合で縦、および、横振動させて、導体回路5034およびスルーホール5036のランド5036aの表面にCu-Ni-Pからなる針状合金の被覆層と粗化層5029を設けた（図33（H）参照）。

さらに、ホウ化スズ $0 \cdot 1$ mol/l、チオ尿素 $1 \cdot 0$ mol/l、温度 35°C 、PH=1.2の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層の表面に厚さ $0 \cdot 3 \mu\text{m}$ のSn層（図示せず）を設けた。

（9）Bの層間樹脂絶縁剤調製用の原料組成物を攪拌混合し、粘度 $1 \cdot 5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に調整して層間樹脂絶縁剤（下層用）を得た。

（10）次いで、Aの無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物を攪拌混合し、粘度 $7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に調整して無電解めつき用接着剤溶液（上層用）を得た。

（11）前記（8）の基板の両面に、前記（9）で得られた粘度 $1 \cdot 5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の層間樹脂絶縁剤（下層用）5044を調製後24時間以内にロールコータで塗布し、水平状態で20分間放置してから、 60°C で30分の乾燥（プリベーク）を行い、次いで、前記（10）で得られた粘度 $7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の感光性の接着剤溶液（上層用）5046を調製後24時間以内に塗布し、水平状態で20分間放置してから、 60°C で30分の乾燥（プリベーク）を行い、厚さ $35 \mu\text{m}$ の接着剤層5050aを形成した（図33（I）参照）。

（12）前記（11）で接着剤層を形成した基板5030の両面に、図示しない $85 \mu\text{m}$ の黒円が印刷されたフォトマスクフィルム（図示せず）を密着させ、超高压水銀灯により 500 mJ/cm^2 で露光した。これをDMTG溶液でスプレー現像し、さらに、当該基板5030を超高压水銀灯により 3000 mJ/cm^2 で露光し、 100°C で1時間、 120°C で1時間、その後 150°C で3時間の加熱処理（ポストベーク）をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた $85 \mu\text{m}$ の開口（バイアホール形成用開口）5048を有

する厚さ 35 μm の層間樹脂絶縁層（2層構造）5050 を形成した（図 34（J）参照）。なお、バイアホールとなる開口 5048 には、スズめっき層（図示せず）を部分的に露出させた。

- （13）開口 5048 が形成された基板 5030 を、クロム酸に 19 分間浸漬し、
5 層間樹脂絶縁層 5050 の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去すること
により、当該層間樹脂絶縁層 5050 の表面を粗化し（図 34（K）参照）、そ
の後、中和溶液（シブレイ社製）に浸漬してから水洗いした。

- （14）前記（13）の工程で表面を粗化した基板 5030 の表面に、パラジウ
ム触媒（アトテック社製）を付与することにより、層間樹脂絶縁層 5050 の表
10 面に触媒核を付ける。その後、下記組成の無電解銅めっき水溶液中に基板 503
0 を浸漬し、全体に厚さ 0.6 μm の無電解銅めっき膜 5052 を形成した（図
34（L）参照）。

[無電解めっき水溶液]

	EDTA	150 g / l
15	硫酸銅	20 g / l
	HCHO	30 ml / l
	NaOH	40 g / l
	α、α' - ビビリジル	80 mg / l
	PEG	0.1 g / l

20 [無電解めっき条件]

70 °C の液温度で 30 分

- （15）前記（14）で形成した無電解銅めっき膜 5052 上に市販の感光性ド
ライフィルムを張り付け、マスクを載置して、100 mJ / cm² で露光、0.
8 % 炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ 15 μm のめっきレジスト 5054 を設
25 けた（図 34（M）参照）。

（16）ついで、レジスト非形成部分に以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ
15 μm の電解銅めっき膜 5056 を形成した（図 35（N）参照）。

[電解めっき水溶液]

硫酸	180 g / l
----	-----------

硫酸銅 80 g / l

添加剤（アトテックジャパン製、カバラシドG L）1 m l / l

[電解めっき条件]

電流密度 1 A / d m²

5 時間 30 分

温度 室温

(17) めっきレジスト5054を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト下の無電解めっき膜5052を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜5052と電解銅めっき膜5056からなる厚さ18 μmの導体回路5058およびバイアホール5060を形成した(図35(O)参照)。

(18) (8)と同様の処理を行い、導体回路5058およびバイアホール5060の表面にCu-Ni-Pからなる粗化面5062を形成し、さらにその表面にSn置換を行った(図35(P)参照)。

15 (19) (9)～(17)の工程を繰り返すことにより、さらに上層の層間樹脂絶縁層5160とバイアホール5158および導体回路5158を形成する。さらに、バイアホール5160および該導体回路5158の表面に粗化層5162を形成し、多層ビルダアップ配線板を完成した(図35(Q)参照)。なお、この上層の導体回路を形成する工程においては、Sn置換は行わなかった。

20 (20) そして、上述した多層ビルダアップ配線板にはんだバンプを形成した。前記(19)で得られた基板5030両面に、上記Dにて説明したソルダーレジスト組成物を45 μmの厚さで塗布した。次いで、70°Cで20分間、70°Cで30分間の乾燥処理を行った後、円パターン(マスクパターン)が描画された厚さ5mmのフォトマスクフィルム(図示せず)を密着させて載置し、1000 mJ / cm²の紫外線で露光し、DMTG現像処理した。そしてさらに、80°Cで1時間、100°Cで1時間、120°Cで1時間、150°Cで3時間の条件で加熱処理し、はんだパッド部分(バイアホールとそのランド部分を含む)に開口(開口径200 μm)5071を有するソルダーレジスト層(厚さ20 μm)5070を形成した(図36参照)。

(21) 次に、塩化ニッケル 2.31×10^{-1} mol/l、次亜リン酸ナトリウム 2.8×10^{-1} mol/l、クエン酸ナトリウム 1.85×10^{-1} mol/l、からなるpH=4.5の無電解ニッケルめっき液に該基板5030を20分間浸漬して、開口部5071に厚さ5μmのニッケルめっき層5072を形成した。

5 さらに、その基板を、シアン化金カリウム 4.1×10^{-2} mol/l、塩化アンモニウム 1.87×10^{-1} mol/l、クエン酸ナトリウム 1.16×10^{-1} mol/l、次亜リン酸ナトリウム 1.7×10^{-1} mol/lからなる無電解金めっき液に80°Cの条件で7分20秒間浸漬して、ニッケルめっき層上に厚さ0.03μmの金めっき層5074を形成することで、バイアホール5160および導体回路5158に半田パッド5075を形成した(図36参照)。

(22) そして、ソルダーレジスト層5070の開口部5071に、半田ペーストを印刷して200°Cでリフローすることにより、半田バンプ(半田体)5076U, 5076Dを形成し、多層プリント配線板5010を形成した(図36参照)。

15 最後に、図37に示すように多層プリント配線板5010のバンプ5076UにICチップ5090のパッド5092が合うように載置し、リフローを行うことで、該多層プリント配線板5010にICチップ5092を取り付ける。更に、データーボード5094のパッド5096に対応するよう、多層プリント配線板5010を載置し、リフローを行うことで、データーボードへ取り付けた。

20 なお、上述した実施例では、多層プリント配線板をセミアディティブで形成する例を挙げたが、フルアディティブで形成する際にも、第五群の本発明の構成を用い得ることは言うまでもない。

実施例16

以下、実施例16に係る多層プリント配線板の製造方法について図を参照して25 説明する。

A. 無電解めっき用接着剤調製用の原料組成物(上層用接着剤)の調製
実施例15と同様にして得た。

B. 層間樹脂絶縁剤調製用の原料組成物(下層用接着剤)の調製
実施例15と同様にして得た。

C. 樹脂充填剤調製用の原料組成物の調製

実施例 15 と同様にして得た。

D. ソルダーレジスト組成物の調製

実施例 15 と同様にして得た。

5 引き続き、実施例 16 に係る多層プリント配線板の製造工程について図 39～図 45 を参照して説明する。この実施例 16 では、多層プリント配線板をセミアディティブ法により形成した。

(1) 厚さ 0.5 mm のガラスエポキシ樹脂または BT (ビスマレイミドトリアジン) 樹脂からなる基板 6030 の両面に 18 μm の銅箔 6012 がラミネート 10 されている銅張積層板 6030A を出発材料とした (図 39 (A) 参照)。この両面にエッチングレジストを設け、硫酸一過酸化水素水溶液でエッチング処理し、導体回路 6014 を有するコア基板 6030 を得た (図 39 (B) 参照)。

15 コア基板 6030 は、プレプリグを積層して形成される。例えば、ガラス繊維やアラミド繊維の布または不織布に、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、フッ素樹脂 (ポリテトラフルオロエチレン等) 等を含浸させて B ステージとしたプレプリグを積層して、次いで、加熱プレスして一体化することにより形成される。なお、コア基板上の回路基板としては、例えば、両面銅張積層板の両面にエッチングレジストを設けてエッチングすることにより銅パターンを設けたものを用いることができる。

20 (2) 次に、コア基板 6030 にピッチ間隔 600 μm で直径 300 μm の貫通孔 6016 をドリルで削孔し (図 39 (C) 参照)、次いで、パラジウムースズコロイドを付着させ、下記組成で無電解めっきを施して、基板 6030 の全面に 2 μm の無電解めっき膜 6018 を析出させることで、貫通孔 6016 にスルーホール 6036 を形成した (図 39 (D) 参照)。

25 [無電解めっき水溶液]

EDTA	150 g / l
硫酸銅	20 g / l
HCHO	30 ml / l
NaOH	40 g / l

α 、 α' - ビピリジル 80 mg / 1

PEG 0.1 g / 1

[無電解めっき条件]

70 °Cの液温度で30分

5 なお、無電解めっきとしては銅めっきがよい。また、基板表面が、フッ素樹脂のようにめっきのつきまわりが悪い樹脂である場合は、有機金属ナトリウムからなる前処理剤（潤工社製、商品名：テトラエッチ）、プラズマ処理などの表面改質処理を行う。

(3) 前記(2)で無電解銅めっき膜6018からなる導体（スルーホール6036を含む）を形成した基板6030を水洗いし、乾燥させた後、酸化浴（黒化浴）として、NaOH (10 g / 1)、NaClO₂ (40 g / 1)、Na₃PO₄ (6 g / 1)、還元浴として、NaOH (10 g / 1)、NaBH₄ (6 g / 1)を用いた酸化-還元処理により、スルーホール6036を含む導体6018の全表面に粗化層6020を設けた（図39(E)参照）。この粗化層には、黒化（酸化）-還元処理により形成したものであるが、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液をスプレー処理して形成したもの、または、銅-ニッケルーリン針状合金めっきによるものであってもよい。

(4) 次に、平均粒径10 μmの銅粒子を含む充填剤6022（タツタ電線社製の非導電性穴埋め銅ペースト、商品名：DDペースト）を、スルーホール6036へスクリーン印刷によって充填し、乾燥、硬化させる（図40(F)参照）。これは、スルーホール部分に開口をマスクを載置した基板上に、印刷法にて塗布することによりスルーホールに充填させ、充填後、乾燥、硬化させる。

スルーホールに充填される充填剤は、金属粒子、熱硬化性の樹脂および硬化剤からなるか、あるいは、金属粒子および熱可塑性の樹脂からなることが好ましく、必要に応じて溶剤を添加してもよい。このような充填剤は、金属粒子が含まれていると、その表面を研磨することにより金属粒子が露出し、この露出した金属粒子を介してその上に形成される導体層のめっき膜と一体化するため、PCT (pressure cooker test) のような過酷な高温多湿条件下でも導体層との界面で剥離が発生しにくくなる。また、この充填剤は、壁面に金属膜

が形成されたスルーホールに充填されるので、金属イオンのマイグレーションが発生しない。

金属粒子としては、銅、金、銀、アルミニウム、ニッケル、チタン、クロム、すず／鉛、パラジウム、プラチナなどが使用できる。なお、この金属粒子の粒子径は、0.1～50 μmがよい。この理由は、0.1 μm未満であると、銅表面が酸化して樹脂に対する濡れ性が悪くなり、一方、50 μmを超えると、印刷性が悪くなるからである。また、この金属粒子の配合量は、全体量に対して30～90 wt %がよい。この理由は、30 wt %より少ないと、フタめつきの密着性が悪くなり、一方、90 wt %を超えると、印刷性が悪化するからである。

10 使用される樹脂としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型などのエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂、ビスマレイミドトリアジン（BT）樹脂、FEP、PFA、PPS、PEN、PES、ナイロン、アラミド、PEEK、PEKK、PETなどを使用できる。

15 硬化剤としては、イミダゾール系、フェノール系、アミン系などの硬化剤を使用できる。

溶剤としては、NMP（ノルマルメチルピロリドン）、DMDG（ジエチレングリコールジメチルエーテル）、グリセリン、水、1-シクロヘキサンール、2-シクロヘキサンール、3-シクロヘキサンール、シクロヘキサン、メチルセルソルブ、メチルセルソルブアセテート、メタノール、ブタノール、プロパンノールなどを使用できる。

この充填剤は、非導電性であることが望ましい。非導電性の方が硬化収縮が小さく、導体層やバイヤホールとの剥離が起こりにくいためである。

この充填剤には、金属粒子と樹脂の密着力を上げるために、シランカッププリング剤などの金属表面改質剤を添加してもよい。また、その他の添加剤として、アクリル系消泡剤やシリコン系消泡剤などの消泡剤、シリカ、アルミナ、タルクなどの無機充填剤を添加してもよい。また、金属粒子の表面には、シランカップリング剤を付着させてもよい。

このような充填剤は、例えば、以下の条件にて印刷される。すなわち、テトロ

ン製メッシュ板の印刷マスク板と45°Cの角スキージを用い、Cuペースト粘度、120Pa·s、スキージ速度、13mm/sec、スキージ押し込み量、1mmの条件で印刷する。

引き続き、そして、導体6018上面の粗化層6020およびスルーホール6036からはみ出した充填剤6022を、#600のベルト研磨紙（三共理化学社製）を用いたベルトサンダー研磨により除去し、さらにこのベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行い、基板6030の表面を平坦化した。（図40（G）参照）。

このようにして、スルーホール6036の内壁面と樹脂充填剤6022とが粗化層6020を介して強固に密着した基板6030を得た。

（5）上記（4）で平坦化した基板6030表面に、パラジウム触媒（アトテック社製）を付与し、前記（2）の条件に従って無電解銅めっきを施すことにより、厚さ0.6μmの無電解銅めっき膜6023を形成した（図40（H）参照）。

（6）ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ15μmの電解銅めっき膜6024を形成し、導体回路6014となる部分の厚付け、およびスルーホール6036に充填された充填剤6022を覆う導体層（円形のスルーホールランドとなる）6026aとなる部分を形成した。（図40（I）参照）。

[電解めっき水溶液]

硫酸 180g/l

硫酸銅 80g/l

添加剤（アトテックジャパン製、カバラシドGL）1ml/l

[電解めっき条件]

電流密度 1A/dm²

時間 30分

温度 室温

（7）導体回路6014および導体層6026aとなる部分を形成し基板6030の両面に、市販の感光性ドライフィルムを張り付け、マスクを載置して、100mJ/cm²で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15μmのエッティングレジスト6025を形成した（図40（J）参照）。

（8）そして、エッティングレジスト6025を形成していない部分のめっき膜6

023、6024を、硫酸と過酸化水素との混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、さらに、エッチングレジスト6008を5%KOHで剥離除去して、独立した導体回路6014aおよび充填剤6022を覆う導体層6026aを形成した（図41（K）参照）。

5 （9）次に、導体回路6014aおよび充填剤6022を覆う導体層6026aの表面にCu-Ni-P合金からなる厚さ2.5μmの粗化層（凹凸層）6027を形成し、さらにこの粗化層6027の表面に厚さ0.3μmのSn層を形成した（図41（L）参照、但し、Sn層については図示しない）。

その形成方法は、以下のようである。すなわち、基板6030を酸性脱脂して
10 ソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅8g／1、硫酸ニッケル0.6g／1、クエン15g／1、次亜リン酸ナトリウム29g／1、ホウ酸31g／1、界面活性剤0.1g／1、PH=9からなる無電解めっき浴にてめつきを施し、導体回路6014aおよび充填剤6022を覆う導体層6026aの表面にCu-Ni-P合金の被覆層と粗化層6027を設けた。

ついで、ホウフッ化スズ0.1mol／1、チオ尿素1.0mol／1、温度50°C、PH=1.2の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層6010の表面に厚さ0.3μmのSn層（図示せず）を設けた。

なお、工程（9）に代えて、導体回路6014aおよび充填剤6022を覆う導
20 体層6026aの表面にいわゆる黒化一還元層を形成し、導体回路間にビスフェノールF型エポキシ樹脂などの樹脂を充填し、表面研磨、さらに（9）のめつきによりCu-Ni-P合金の粗化層を形成してもよい。

（10）基板表面を平滑化するための上記C樹脂充填剤を調製した。

（11）上記（10）で得た樹脂充填剤6028を、基板6030の両面にローラーコータを用いて塗布することにより、上面の導体層6026a間に充填し、70°C、20分間で乾燥させ、下面についても同様にして樹脂充填剤6030を導
25 体層6026a間あるいは導体回路14a間に充填し、70°C、20分間乾燥させた。（図41（M）参照）。

（12）前記（11）の処理を終えた基板6030の片面を、#600のベルト

研磨紙（三共理化学社製）を用いたベルトサンダー研磨により、導体層 6026 a の表面や導体回路 6014 a の表面に樹脂充填剤 6028 が残らないように研磨し、次いで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。（図 41 (N) 参照）。

5 次いで、100°Cで1時間、120°Cで3時間、150°Cで1時間、180°Cで7時間の加熱処理を行って樹脂充填剤 6028 を硬化した。

このようにして、導体層 6026 a、導体回路 6014 a の表面の粗化層 6027 を除去して基板両面を平滑化することで、樹脂充填剤 6028 と導体層 6026 a、導体回路 6014 a の側面とが粗化層 5038 を介して強固に密着された。

(13) 上記 (12) の処理で露出させた導体層 6026 a、導体回路 6014 a を形成した基板 6030 にアルカリ脱脂してソフトエッチングして、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 3.2×10^{-2} mol/l、硫酸ニッケル 3.9×10^{-3} mol/l、錯化剤 5.4×10^{-2} mol/l、次亜リン酸ナトリウム 3.3×10^{-1} mol/l、ホウ酸 5.0×10^{-1} mol/l、界面活性剤（日信化学工業社製、サーフィール 465）0.1 g/l、PH = 9 からなる無電解めっき液に浸漬し、浸漬 1 分後に、4 秒当たり 1 回の割合で縦、および、横振動させて、導体層 6026 a、導体回路 6014 a の表面に Cu—Ni—P からなる針状合金の被覆層と粗化層 6029 を設けた（図 41 (O) 参照）。

さらに、ホウフッ化スズ 0.1 mol/l、チオ尿素 1.0 mol/l、温度 35°C 、PH = 1.2 の条件で Cu—Sn 置換反応させ、粗化層の表面に厚さ $0.3 \mu\text{m}$ の Sn 層（図示せず）を設けた。

(14) B の層間樹脂絶縁剤調製用の原料組成物を攪拌混合し、粘度 $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に調整して層間樹脂絶縁剤（下層用）を得た。

(15) 次いで、A の無電解めつき用接着剤調製用の原料組成物を攪拌混合し、粘度 $7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に調整して無電解めつき用接着剤溶液（上層用）を得た。

(16) 上記 (13) の基板の両面に、前記 (14) で得られた粘度 $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の層間樹脂絶縁剤（下層用） 6044 を調製後 24 時間以内にロールコーティング

で塗布し、水平状態で20分間放置してから、60°Cで30分の乾燥（プリベーク）を行い、次いで、上記（15）で得られた粘度7Pa·sの感光性の接着剤溶液（上層用）6046を調製後24時間以内に塗布し、水平状態で20分間放置してから、60°Cで30分の乾燥（プリベーク）を行い、厚さ35μmの接着剤層6050αを形成した（図42（P）参照）。

（17）前記（16）で接着剤層6050αを形成した基板6030の両面に、図示しない85μmφの黒円が印刷されたフォトマスクフィルム（図示せず）を密着させ、超高压水銀灯により500mJ/cm²で露光した。これをDMTG溶液でスプレー現像し、さらに、当該基板6030を超高压水銀灯により300mJ/cm²で露光し、100°Cで1時間、120°Cで1時間、その後150°Cで3時間の加熱処理（ポストベーク）をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた85μmφの開口（バイアホール形成用開口）6048を有する厚さ35μmの層間樹脂絶縁層（2層構造）6050を形成した（図42（Q）参照）。なお、バイアホールとなる開口6048には、スズめつき層（図示せず）を部分的に露出させた。

（18）開口6048が形成された基板6030を、クロム酸に19分間浸漬し、層間樹脂絶縁層6050の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去することにより、当該層間樹脂絶縁層6050の表面を粗化し（図42（R）参照）。その後、中和溶液（シブレイ社製）に浸漬してから水洗いした。

（19）上記（18）の工程で表面を粗化した基板6030の表面に、パラジウム触媒（アトテック社製）を付与することにより、層間樹脂絶縁層6050の表面に触媒核を付ける。その後、上記組成の無電解銅めつき水溶液中に基板6030を浸漬し、全体に厚さ0.6μmの無電解銅めつき膜6052を形成した（図42（S）参照）。

25 [無電解めつき水溶液]

EDTA	150 g/l
硫酸銅	20 g/l
HCHO	30ml/l
NaOH	40g/l

α 、 α' - ビピリジル 80 mg/l

PEG 0.1 g/l

[無電解めっき条件]

70 °Cの液温度で30分

- 5 (20) 上記(19)で形成した無電解銅めっき膜6052上に市販の感光性ドライフィルムを張り付け、マスクを載置して、100 mJ/cm²で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15 μmのめっきレジスト6054を設けた(図42(T)参照)。

- 10 (21) ついで、レジスト非形成部分に以下の条件で電解銅めっきを施し、開口6048内を充填するように電解銅めっき膜6056を形成した(図43(U)参照)。

[電解めっき水溶液]

硫酸 180 g/l

硫酸銅 80 g/l

- 15 添加剤(アトテックジャパン製、カパラシドGL) 1 ml/l

[電解めっき条件]

電流密度 1 A/dm²

時間 30分

温度 室温

- 20 (22) めっきレジスト6054を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト下の無電解めっき膜6052を硫酸と過酸化水素の混合液でエッティング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜6052と電解銅めっき導体6056からなる導体回路6058およびバイアホール6060を形成した(図43(V)参照)。

- 25 (23) (13)と同様の処理を行い、導体回路6058およびバイアホール6060の表面にCu-Ni-Pからなる粗化面6062を形成し、さらにその表面にSn置換を行った(図43(W)参照)。

(24) (14)～(22)の工程を繰り返すことにより、さらに上層の層間樹脂絶縁層6150とバイアホール6160および導体回路6158を形成した。

さらに、バイアホール 6160 および該導体回路 6158 の表面に粗化層 616
2を形成し、多層プリント配線板を完成した（図43（X）参照）なお、この上
層の導体回路を形成する工程においては、Sn置換は行わなかった。また、本実
施例では、バイアホール 6060、6160 をフィルドビア構造にて成形するた
5 め、多層プリント配線板の表面を平滑にすることができた。

（25）そして、上述した多層ビルドアップ配線板にはんだバンプを形成した。
前記（24）で得られた基板 30 両面に、上記Dにて説明したソルダーレジスト
組成物を $45 \mu\text{m}$ の厚さで塗布する。次いで、 70°C で 20 分間、 70°C で 30
分間の乾燥処理を行った後、円パターン（マスクパターン）が描画された厚さ 5
10 mm のフォトマスクフィルム（図示せず）を密着させて載置し、 1000 mJ/cm^2 の紫外線で露光し、DMTG 現像処理する。そしてさらに、 80°C で 1 時
間、 100°C で 1 時間、 120°C で 1 時間、 150°C で 3 時間の条件で加熱処理
し、はんだパッド部分（バイアホールとそのランド部分を含む）に開口（開口径
200 μm ）6071 を有するソルダーレジスト層（厚さ $20 \mu\text{m}$ ）6070 を
15 形成した（図44 参照）。

（26）次に、塩化ニッケル $2.31 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ / 1、次亜リン酸ナトリウ
ム $2.8 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ / 1、クエン酸ナトリウム $1.85 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ / 1、
からなる pH = 4.5 の無電解ニッケルめっき液に該基板 6030 を 20 分間浸
漬して、開口部 6071 に厚さ $5 \mu\text{m}$ のニッケルめっき層 6072 を形成した。
20 さらに、その基板を、シアン化金カリウム $4.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ / 1、塩化アン
モニウム $1.87 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ / 1、クエン酸ナトリウム $1.16 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ / 1 からなる無電解金めつ
き液に 80°C の条件で 7 分 20 秒間浸積して、ニッケルめっき層上に厚さ 0.0
3 μm の金めっき層 6074 を形成することで、バイアホール 6160 および導
25 体回路 6158 に半田パッド 6075 を形成した（図44 参照）。

（27）そして、ソルダーレジスト層 6070 の開口部 6071 に、半田ペース
トを印刷して 200°C でリフローすることにより、半田バンプ（半田体） 507
6U, 5076D を形成し、多層ビルドアップ配線板 6010 を形成した（図4
4 参照）。

最後に、図45に示すように多層プリント配線板6010のバンプ6076UにICチップ6090のパッド6092が合うように載置し、リフローを行うことで、該多層プリント配線板6010にICチップ6092を取り付ける。更に、データボード6094のパッド6096に対応するよう、多層ビルドアップ配線板6010を載置し、リフローを行うことで、データボード6094へ取り付けた。

なお、上述した実施例16では、開口6048に配設した無電解めっき膜6052の上に電解めっき導体6056を充填することで、金属で充填された構造のバイヤホール（フィルドビア）6060を形成したが、電解めっき導体6056を無電解めっきにより形成することも可能である。この場合には、無電解めっき膜6052を配設することなく無電解めっき用のレジストを形成し、このレジスト非形成部に無電解めっきによりフィルドビア構造のバイヤホールを形成した。

さらに、無電解めっき膜6052を設けることなく、開口6048内を無電解めっきにより充填することも可能である。すなわち、下層の導体層6026aへ連通する開口6048を有する層間樹脂絶縁層6050に対して、無電解めっき用触媒を付与することなく、無電解めっきによって開口6048内を無電解めっき導体によって充填する。ここで、無電解めっき用触媒による前処理を行なわなければ、開口6048の底部の導体層6026aのみに無電解めっきが析出する。従って、該無電解めっき導体の表面を平滑にすることができる。該表面の平滑な無電解めっき導体の上に電解めっき導体を形成することでバイヤホール6060を形成することも可能である。

実施例17

実施例17に係る多層プリント配線板について、図46を参照しながら説明する。

実施例16の多層プリント配線板では、スルーホール6036の直上に蓋めつき部（導体層）6026aを形成し、該導体層6026aを介してスルーホール6036とバイヤホール6060とを接続した。これに対して、実施例17の多層プリント配線板では、スルーホール6036を形成する貫通孔6016をレーザを用いて小径（100～200μm）に形成することでバイヤホール6060を、スルーホール6036の貫通孔6016を覆うように配設し、スルーホール60

3 6 のランド 6 0 3 6 a とバイヤホール 6 0 6 0 との電気接続をとった。

コア基板 6 0 3 0 に貫通孔 6 0 1 6 を形成するレーザ加工機としては、炭酸ガスレーザ加工機、UV レーザ加工機、エキシマレーザ加工機などを使用できる。孔径は 100 ~ 200 μm がよい。炭酸ガスレーザ加工機は、加工速度が速く、安価に加工できるため工業的に用いるには最も適しており、第六群の本発明に最も望ましいレーザ加工機である。

なお、実施例 1 7 では、バイヤホール 6 0 6 0 の底面のうちの 20 ~ 50 % が、スルーホール 6 0 3 6 のランド 6 0 3 6 a と接触しておれば、十分な電気的接続を達成できる。

10 実施例 1 7 の多層プリント配線板では、スルーホール 6 0 3 6 の直上に下層のバイヤホール 6 0 6 0 を配設し、該下層のバイヤホール 6 0 6 0 の直上に上層のバイヤホール 6 1 6 0 を配設するため、スルーホール 6 0 3 6 と上層バイヤホール 6 1 6 0 とが直線状になり、配線長が短縮し、IC チップ 6 0 9 0 の信号の伝達速度を高めることが可能となる。

15 実施例 1 8

実施例 1 8 に係る多層プリント配線板について、図 4 7 (A) を参照しながら説明する。

実施例 1 6 および実施例 1 7 の多層プリント配線板では、下層のバイヤホール 6 0 6 0 としてフィルドビア構造が用いられたが、実施例 1 8 の多層プリント配線板では下層のバイヤホール 6 0 6 0 に凹部 6 0 5 6 a を残し、該凹部 6 0 5 6 a に導電性ペースト 6 0 2 1 を充填することで、バイヤホール 6 0 6 0 の上面を平坦化して上部バイヤホール 6 1 6 0 を形成した。そのため、実施例 1 8 のプリント配線基板は、実施例 1 6 および実施例 1 7 の多層プリント配線板に比べて製造が容易であった。

25 なお、この導電性ペーストは、銀、銅、金、ニッケル、半田から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属粒子からなる導電性ペーストを使用できる。また、前記金属粒子としては、金属粒子の表面に異種金属をコーティングしたものも使用できる。具体的には、銅粒子の表面に金、銀から選ばれる貴金属を被覆した金属粒子を使用することができる。

なお、導電性ペーストとしては、金属粒子に、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリフェニレンスルフィド（P P S）樹脂を加えた有機系導電性ペーストが好ましい。

実施例 19

- 5 実施例 19 に係る多層プリント配線板について、図 47 (B) を参照しながら説明する。

実施例 18 の多層プリント配線板では、下層のバイヤホール 6060 の凹部 6056a に導電性ペースト 6021 を充填したが、実施例 19 の多層プリント配線板では下層のバイヤホール 6060 の凹部 6056a に樹脂 6121 を充填することによって、バイヤホール 6060 の上面を平坦化して上部バイヤホール 6160 を形成した。そのため、実施例 19 のプリント配線基板は、実施例 16 および実施例 17 の多層プリント配線板に比べて製造が容易であった。

実施例 20

- 15 実施例 20 に係る多層プリント配線板について、図 48 を参照しながら説明する。

実施例 18 および実施例 19 の多層プリント配線板では、下層のバイヤホール 6060 の凹部 6056a に導電性ペースト 6021 または樹脂 6121 を充填したが、実施例 20 の多層プリント配線板では下層のバイヤホール 6060 の凹部 6056a を塞ぐことなく上部バイヤホール 6160 を直接形成している。そのため、実施例 20 のプリント配線基板は、製造が容易であった。

実施例 21

- 実施例 21 に係る多層プリント配線板について、図 49 を参照しながら説明する。

実施例 16 の多層プリント配線板では、スルーホール 6036 からずらした位置にバンプ 6076U、6076D を配置したが、実施例 21 の多層プリント配線板では上層のバイヤホール 6160 の直上にバンプ 6076U、6076D を配置する。これにより、実施例 21 のプリント配線基板では、スルーホール 6036 の直上に下層のバイヤホール 6060 を配設し、該下層のバイヤホール 6060 の直上に上層のバイヤホール 6160 を配設し、スルーホール 6036 の直

上にバンプ 6076U、6076Dを配置するため、スルホール 6036一下層バイヤホール 6060ー上層バイヤホール 6160ーバンプ 6076U、6076Dが直線状になるため配線長が短縮し、信号の伝送速度を高めることができる。

実施例 22

- 5 実施例 22 に係る多層プリント配線板について、図 50 を参照しながら説明する。

実施例 17 の多層プリント配線板では、スルーホール 6036 からずらした位置にバンプ 6076U、6076Dを配置したが、実施例 22 の多層プリント配線板では上層のバイヤホール 6160 の直上にバンプ 6076U、6076Dを配置する。これにより、実施例 22 のプリント配線基板では、上層のバイヤホール 6160 の直上にバンプ 6076U、6076Dを配置した。これにより、スルホール 6036一下層バイヤホール 6060ー上層バイヤホール 6160ーバンプ 6076U、6076Dが直線状になるため配線長が短縮し、信号の伝送速度を高めることができる。また、電源層から瞬時に大電源を得ることができる点

15 有利であった。

なお、実施例 22 では、片面 2 層の多層プリント配線板を例示したが、片面 3 層以上の多層プリント配線板にも適用しうることは言うまでもない。

産業上の利用可能性

- 20 以上説明したように、第一群の本発明の定電圧パルスめっきによれば、基体上に結晶性、均一電着性に優れた電気めっき層からなる導体回路およびバイヤホールを設けることができ、アニーリング処理工程を省略しても高密度配線や信頼性の高い導体層間接続を実現できる。

また、第一群の本発明の定電圧パルスめっき法は、安価な電源装置、例えば、
25 直流電源を用い、電圧の印加および中断を切替スイッチのオン・オフで繰り返し行う方法で簡単に行うことが可能であり、この方法で行えば、PRめっき法のように、高価な電源装置を使用することなく、結晶性および均一電着性に優れた電気めっき層を基板表面やバイヤホール形成用開口内に形成することができ、これは工業的に非常に有利である。

また、第二群の本発明の第一および第二の発明の無電解めっき液によれば、酒石酸またはその塩を使用しているため、析出するめっき膜中への水素の取り込み量が少なく、その結果めっき膜の応力が低減し、めっき膜および層間の剥離が生じにくい。また、めっき析出速度を従来に比べて低減させることができるので、
5 微細なバイヤホール用開口内にも充分な厚さのめっき膜を形成することができる。さらに、エッチングによりめっき膜を完全に除去することができる。

また、第二群の本発明の第五～第七の発明のプリント配線板によれば、上記酒石酸を含む無電解めっき液を用いるので、粗化された樹脂絶縁層上に該樹脂絶縁層との密着性に優れ、剥離しにくい無電解めっき膜が形成され、バイヤホール内
10 にも充分な厚さを有する無電解めっき膜が形成されているため、信頼性に優れたプリント配線板を提供することができる。

また、第二群の本発明の第八の本発明のプリント配線板によれば、上記酒石酸、銅イオンおよびニッケルイオン等を含む無電解めっき液を用いるので、粗化された樹脂絶縁層上に、硬度が高く、かつ、樹脂絶縁層との密着性に優れためっき膜
15 が形成されているため、信頼性に優れたプリント配線板を提供することができる。

また、第三群の本発明によれば、予め銅箔を薄くしているため、微細な回路を形成することが可能となる。更に、コア基板上の導体回路が、層間樹脂絶縁層上の導体層に対して厚さが大きく異なるため、該コア基板上の導体回路と層間樹脂絶縁層上の導体層のインピーダンスとを整合させることができ、多層プリント配線板の高周波特性を向上させることができる。
20

また、導体回路間に樹脂を埋めなくとも層間樹脂絶縁層表面を平坦化できる。

また、第四群の本発明によれば、高価な装置を使用することもなく、バイヤホール用開口の完全充填と導体回路の形成とを同時に実現することができる。

また、多層プリント配線板のバイヤホールをめっき充填できるため層間絶縁層
25 の平坦化が可能となり、また、スタックドビアを形成することができる。

また、第五群の本発明によれば、スルーホールのランドの形状を真円とすることができるため、多層コア基板中に設けられるスルーホールの配線密度が向上する。従って、コア基板の表側に形成されるビルドアップ配線層と、裏側に形成されるビルドアップ配線層とで、同じペースで配合を統合できるので、上層の多層

配線層と下層の多層配線層との層数を等しくすることにより、層数を最小にできる。また、バイヤホールの直上にバイヤホールを形成することが可能となり、プリント配線板内の配線長を短縮することができる。

- また、第六群の本発明によれば、スルーホールの直上に下層のバイヤホールを配設し、該下層のバイヤホールの直上に上層のバイヤホールを配設するため、スルーホールと下層バイヤホールと上層バイヤホールとが直線上になり、配線長が短縮し、I Cチップの信号の伝送速度を早めることができる。
- 5

請求の範囲

1. 導電性を有する被めっき面に対して、電気めっきを施すにあたり、前記被めつき面をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とする電気めつき方法。
5
2. 前記断続的な電気めっきは、カソードおよびアノード間電圧の印加および中
断を交互に繰り返して行うものであり、印加時間／中断時間が、0.01～10
10 0であり、印加時間が10秒以下かつ中断時間が 1×10^{-12} 秒以上である請求
の範囲1に記載の電気めっき方法。
3. 基体上に導体回路を有する回路板を電気めっきにより製造するにあたり、導
電性を有する導体回路形成面をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、
15 前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うこ
とを特徴とする回路板の製造方法。
4. 前記断続的な電気めっきは、カソードおよびアノード間電圧の印加および中
断を交互に繰り返して行うものであり、印加時間／中断時間が、0.01～10
20 0であり、印加時間が10秒以下かつ中断時間が 1×10^{-12} 秒以上である請求の
範囲3に記載の回路板の製造方法。
5. 基板上に形成された導電層にレジストを配設した後、電気めっきを施し、レ
ジストを剥離した後にエッチングして前記導電層を除去することによって、導体
25 配線を形成するプリント配線板の製造方法において、前記導電層をカソードとし、
めっき被着金属をアノードとし、前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつ
つ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とするプリント配線板の製造方法。
6. 導体配線形成基板に層間樹脂絶縁層を設け、この層間樹脂絶縁層にバイアホ

ール形成用の開口を形成し、さらに、この層間樹脂絶縁層上に無電解めっき層を形成し、この上にレジストを配設した後に、電気めっきを施し、レジストを剥離したのちにエッチングして無電解めっき層を除去することによって、導体配線およびバイアホールを形成するプリント配線板の製造方法において、前記無電解めつき層をカソードとし、めっき被着金属をアノードとし、前記アノードとカソード間の電圧を一定にしつつ、断続的に電気めっきを行うことを特徴とするプリント配線板の製造方法。

7. 前記層間樹脂絶縁層は、その表面に金属層が形成されてなる請求の範囲 6 に
10 記載のプリント配線板の製造方法。

8. 前記断続的な電気めっきは、カソードおよびアノード間電圧の印加および中
15 断を交互に繰り返して行うものであり、印加時間／中断時間が、0.01～10
0 であり、印加時間が 10 秒以下かつ中断時間が 1×10^{-12} 秒以上である請求の
15 範囲 5、6 または 7 に記載のプリント配線板の製造方法。

9. 基体上に銅被膜からなる回路を有する回路板であって、前記銅被膜の特性は、
（a）その結晶性が、銅の（331）面のX線回折による半値幅が、0.3 d e
20 g. 未満であり、（b）前記基体表面全体にわたって測定した前記銅被膜の厚さ
ばらつき（（最大厚さ－最小厚さ）／厚さの平均）が0.4 以下であることを特
徴とする回路板。

10. 前記銅被膜の特性は、伸び率が7%以上である請求の範囲 9 に記載の回路
板。

25

11. 基板上に銅被膜からなる配線を有するプリント配線板において、前記銅被
膜の特性は、（a）その結晶性が、銅の（331）面のX線回折による半値幅が、
0.3 d e g. 未満であり、（b）前記基体表面全体にわたって測定した前記銅
被膜の厚さのばらつき（（最大厚さ－最小厚さ）／厚さの平均）が0.4 以下で

あることを特徴とするプリント配線板。

1 2 . 導体配線形成基板に層間樹脂絶縁層が形成され、さらにこの層間樹脂絶縁層上に銅被膜からなる導体配線が設けられ、この層間樹脂絶縁層に設けたバイアホールにより、前記導体配線同士が接続されたプリント配線板において、前記銅被膜の特性は、(a) その結晶性が、銅の(331)面のX線回折による半値幅が、0.3deg.未満であり、(b) 前記基体表面全体にわたって測定した前記銅被膜の厚さばらつき((最大厚さ-最小厚さ)/厚さの平均)が0.4以下であることを特徴とするプリント配線板。

10

1 3 . 前記銅被膜の特性は、伸び率が7%以上である請求の範囲11または12に記載のプリント配線板。

1 4 . 0.025~0.25mol/lのアルカリ性化合物、0.03~0.15mol/lの還元剤、0.02~0.06mol/lの銅イオン、および、0.05~0.3mol/lの酒石酸もしくはその塩を含む水溶液からなることを特徴とする無電解めっき液。

1 5 . アルカリ性化合物、還元剤、銅イオン、酒石酸もしくはその塩、ならびに、ニッケルイオン、コバルトイオンおよび鉄イオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンを含む水溶液からなることを特徴とする無電解めっき液。

1 6 . 前記無電解めっき液の比重は、1.02~1.10である請求の範囲14または15に記載の無電解めっき液。

25

1 7 . 前記無電解めっき液の温度は、25~40°Cである請求の範囲14~16のいずれか1項に記載の無電解めっき液。

1 8 . 前記無電解めっき液の銅の析出速度は、1~2μm/時間である請求の範

図 14～17 のいずれか 1 項に記載の無電解めっき液。

19. 基材を前記請求の範囲 14～17 のいずれか 1 項に記載の無電解めっき液に浸漬し、析出速度を、 $1 \sim 2 \mu\text{m}/\text{時間}$ に設定して無電解銅めっきを行うこと 5 を特徴とする無電解めっき方法。

20. 前記基材の表面は、粗化面が形成されてなる請求の範囲 19 に記載の無電解めっき方法。

10 21. 樹脂絶縁基板を請求の範囲 14～17 のいずれか 1 項に記載の無電解めつき液に浸漬し、析出速度を、 $1 \sim 2 \mu\text{m}/\text{時間}$ に設定して無電解銅めっきを行い、導体回路を形成することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

15 22. 粗化面が形成された樹脂絶縁基板上に少なくとも無電解めっき膜からなる導体回路が形成されたプリント配線板において、前記無電解めっき膜は、 $0 \sim +10 \text{ kg/mm}^2$ の応力を有することを特徴とするプリント配線板。

20 23. 粗化面が形成された樹脂絶縁基板上に少なくとも無電解めっき膜からなる導体回路が形成されたプリント配線板において、前記無電解めっき膜は、粗化面に追従して形成されてなるとともに、粗化面の凸部では、粗化面の凹部に比べて無電解めっき膜の厚さが相対的に厚くなっていることを特徴とするプリント配線板。

25 24. 下層導体回路が形成された基板上に層間樹脂絶縁層を介して上層導体回路が形成され、前記下層導体回路と上層導体回路がバイアホールを介して接続されたプリント配線板において、前記上層導体回路は少なくとも無電解めっき膜からなり、前記層間樹脂絶縁層には粗化面が形成され、前記無電解めっき膜は、粗化面に追従して形成されてなる

とともに、バイアホール底部にも前記層間樹脂絶縁層上に形成された無電解めっき膜の50～100%の厚みの無電解めっき膜が形成されてなることを特徴とするプリント配線板。

5 25. 樹脂絶縁基板上に少なくとも無電解めっき膜からなる導体回路が形成されたプリント配線板において、

前記無電解めっき膜は、ニッケル、鉄およびコバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属ならびに銅からなることを特徴とするプリント配線板。

10 26. 前記ニッケル、鉄およびコバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の含有量は、0.1～0.5重量%である請求の範囲25に記載のプリント配線板。

27. 以下の(1)～(5)の工程を少なくとも含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

(1) 銅張積層板の銅箔をエッチングにより薄くする工程、

(2) 前記銅張積層板に貫通孔を穿設する工程、

(3) 前記銅張積層板にめっき膜を形成することで、該貫通孔内にスルーホールを形成する工程、

20 (4) 前記銅張積層板表面の銅箔およびめっき膜をパターンエッチングして導体回路を形成する工程、

(5) 該導体回路上面に層間樹脂絶縁層と導体層とを交互に積層する工程。

28. 以下の(1)～(7)の工程を少なくとも、含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

(1) 銅張積層板の銅箔をエッチングにより薄くする工程、

(2) 前記銅張積層板に貫通孔を穿設する工程、

(3) 前記銅張積層板に導体膜を形成する工程、

(4) 導体回路及びスルーホール非形成部にレジストを形成する工程、

- (5) 前記レジスト非形成部にめっき膜を形成して導体回路及びスルーホールを形成する工程、
- (6) 該レジストを剥離すると共に、レジスト下の導体膜及び銅箔をエッティングにより除去する工程、
- 5 (7) 該導体回路上面に層間樹脂絶縁層と導体層とを交互に積層する工程。

29. 前記銅張積層板に貫通孔を穿設する工程において、レーザを用いることを特徴とする請求の範囲 27 または 28 に記載の多層プリント配線板の製造方法。

10 30. 前記銅張積層板に貫通孔を穿設する工程において、ドリルを用いることを特徴とする請求の範囲 27 または 28 に記載の多層プリント配線板の製造方法。

31. 前記銅張積層板の銅箔をエッティングにより薄くする工程において、銅箔を $1 \sim 10 \mu m$ にすることを特徴とする請求の範囲 27 ~ 30 のいずれか 1 項に記載の多層プリント配線板の製造方法。

15 32. 層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、各導体層間がバイアホールにて接続されたビルトアップ配線層が、コア基板の導体回路上に形成されてなる多層プリント配線板において、前記コア基板上の導体回路の厚みを、前記層間樹脂絶縁層上の導体層の厚みよりも $10 \mu m$ を超えて厚くしないことを特徴とする多層プリント配線板。

20 33. 前記コア基板が銅張積層板からなり、コア基板の導体回路が、該銅張積層板の銅箔とめっき膜とからなることを特徴とする請求の範囲 32 に記載の多層プリント配線板。

25 34. 銅張積層板の銅箔をエッティングにより薄くした後、その銅張積層板の銅箔をパターンエッティングして導体回路を形成し、ついで該導体回路上面に層間樹脂絶縁層と導体層とを交互に積層する多層プリント配線板の製造方法であって、

前記コア基板上の導体回路の厚みを前記層間樹脂絶縁層上の厚みよりも $10 \mu m$ を超えない範囲に調製することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

- 3 5. 下層導体回路形成基板上に層間絶縁層を形成し、この層間絶縁層に開口を
5 設け、前記層間絶縁層の表面および前記開口の内壁を導電化した後、この開口を
電気めっきにて充填してバイアホールを形成するとともに、上層導体回路を形成
する多層プリント配線板の製造方法において、

- 前記電気めっきは、めっき液として、チオ尿素類、シアノ化物およびポリアルキ
レンオキシドから選ばれる少なくとも1種以上の添加剤0.1～1.5 mmol
10 /lと金属イオンとを含有する水溶液を使用して行うことを特徴とする多層プリ
ント配線板の製造方法。

- 3 6. 前記バイアホール用の開口は、アスペクト比が、開口深さ／開口直径=1
／3～1／1である請求の範囲3 5に記載の多層プリント配線板の製造方法。
15

- 3 7. 層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、各導体層間にバイアホール
にて接続されたビルドアップ配線層が、コア基板の両面に形成されてなる多層プリ
ント配線板において、

- 前記コア基板に形成されたスルーホールの貫通孔を塞ぐようにバイアホールが形
20 成されたことを特徴とする多層プリント配線板。

- 3 8. 前記スルーホールの貫通孔が直径 $200 \mu m$ 以下に形成されていることを
特徴とする請求の範囲3 7に記載の多層プリント配線板。

- 25 3 9. 以下の(1)～(4)の工程を少なくとも含むことを特徴とする多層プリ
ント配線板の製造方法。

- (1) コア基板にレーザにより直径 $200 \mu m$ 以下の貫通孔を穿設する工程、
(2) 前記貫通孔内にめっきを施しスルーホールを形成する工程、
(3) コア基板に、前記スルーホールへの開口を設けた層間樹脂絶縁層を形成す

る工程、

(4) 前記層間樹脂絶縁層の開口にめっきを行うことで、スルーホールの貫通孔を塞ぐようにバイアホールを形成する工程。

- 5 4 0. 層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、各導体層間がバイアホールにて接続されたビルトアップ配線層が、コア基板の両面に形成されてなる多層プリント配線板において、
前記コア基板に形成されたスルーホールの直上に下層のバイアホールが配設され、その下層のバイアホールの直上に上層のバイアホールが配設されていることを特
10 徴とする多層プリント配線板。

- 4 1. 層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、各導体層間がバイアホールにて接続されたビルトアップ配線層が、コア基板の両面に形成されてなる多層プリント配線板において、
15 前記コア基板に形成されたスルーホールには、充填剤が充填されるとともに該充填剤のスルーホールからの露出面を覆う導体層が形成されてなり、
その導体層には下層のバイアホールが配設され、
その下層のバイアホールの直上に上層のバイアホールが配設されていることを特
徴とする多層プリント配線板。

- 20 4 2. 層間樹脂絶縁層と導体層とが交互に積層され、各導体層間がバイアホールにて接続されたビルトアップ配線層が、コア基板の両面に形成されてなる多層プリント配線板において、
前記コア基板に形成されたスルーホールの貫通孔を塞ぐように下層のバイアホー
25 ルが形成され、
その下層のバイアホールの直上に上層のバイアホールが配設されていることを特
徴とする多層プリント配線板。

4 3. 前記スルーホールの直上にバンプが形成していることを特徴とする請求

の範囲 4 0 ~ 4 2 のいずれか 1 項に記載の多層プリント配線板。

4 4 . 前記下層のバイアホールが金属で充填された構造であることを特徴とする
請求の範囲 4 0 ~ 4 3 のいずれか 1 項に記載の多層プリント配線板。

5

4 5 . 前記下層のバイアホールの凹部に導電性ペーストが充填されていることを
特徴とする請求の範囲 4 0 ~ 4 2 のいずれか 1 項に記載の多層プリント配線板。

4 6 . 前記下層のバイアホールの凹部に樹脂が充填されていることを特徴とする
10 請求の範囲 4 0 ~ 4 2 のいずれか 1 項に記載の多層プリント配線板。

図 1

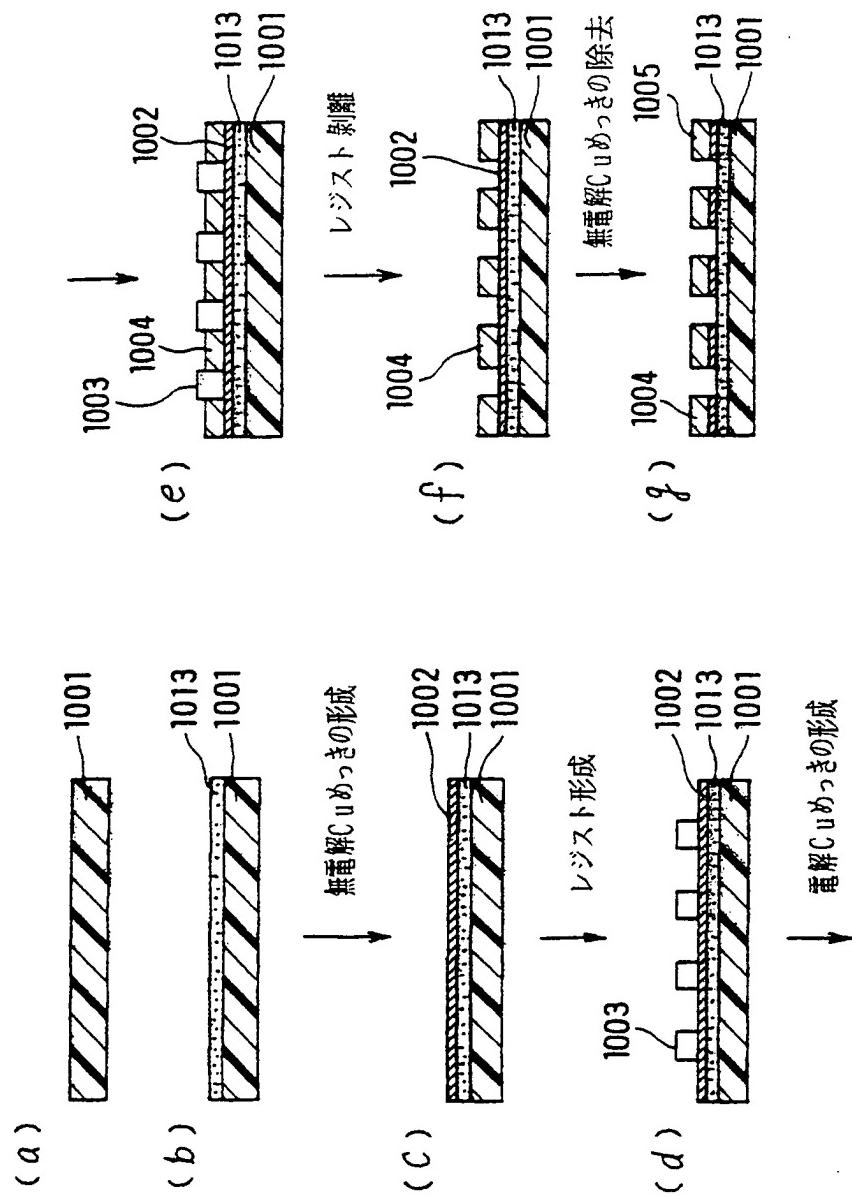


図 2

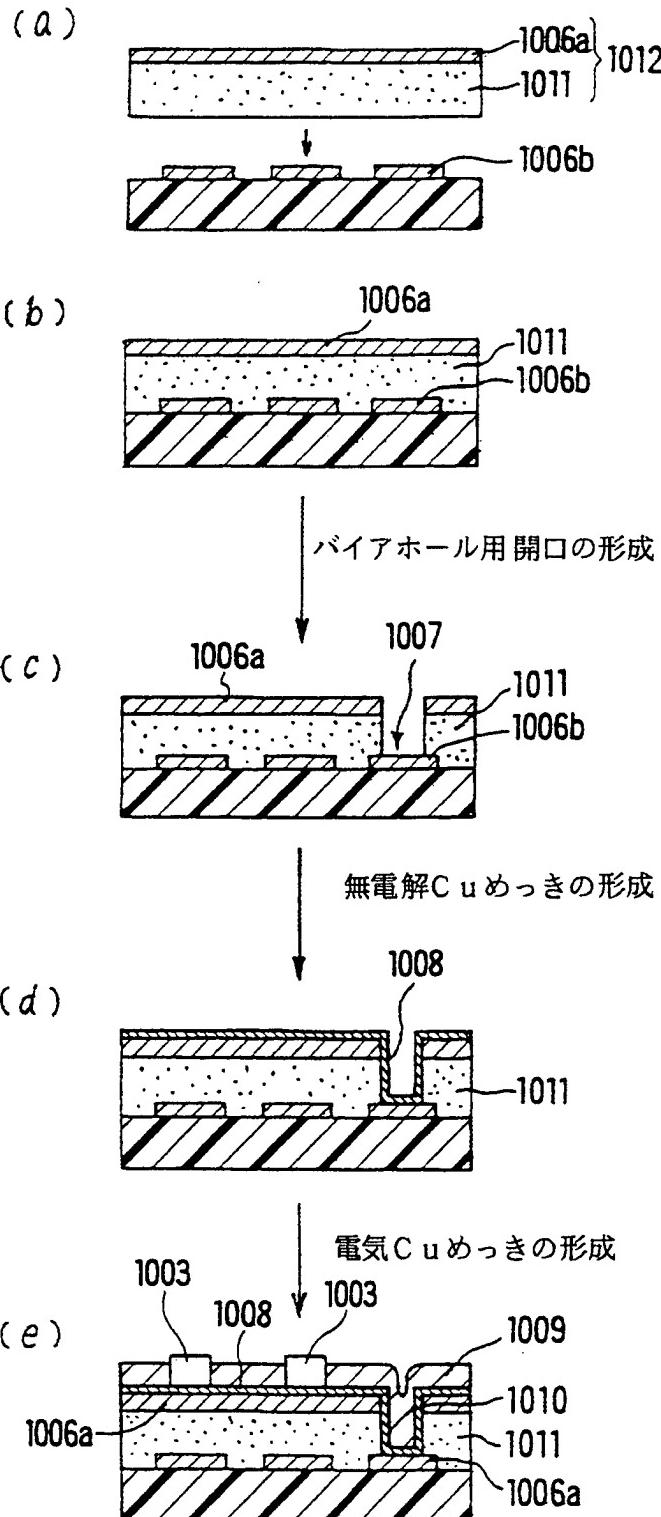


図 3

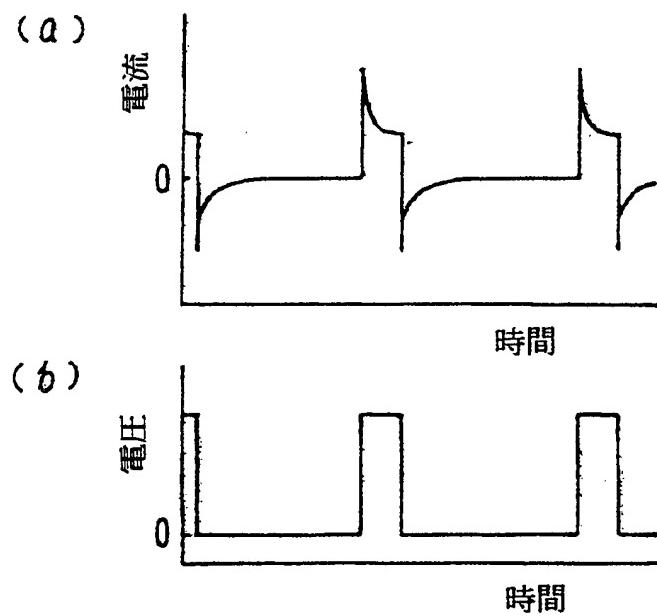


図 4

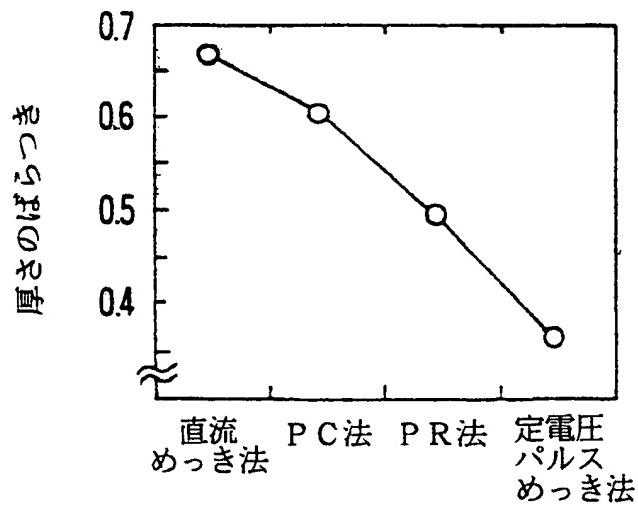


図 5

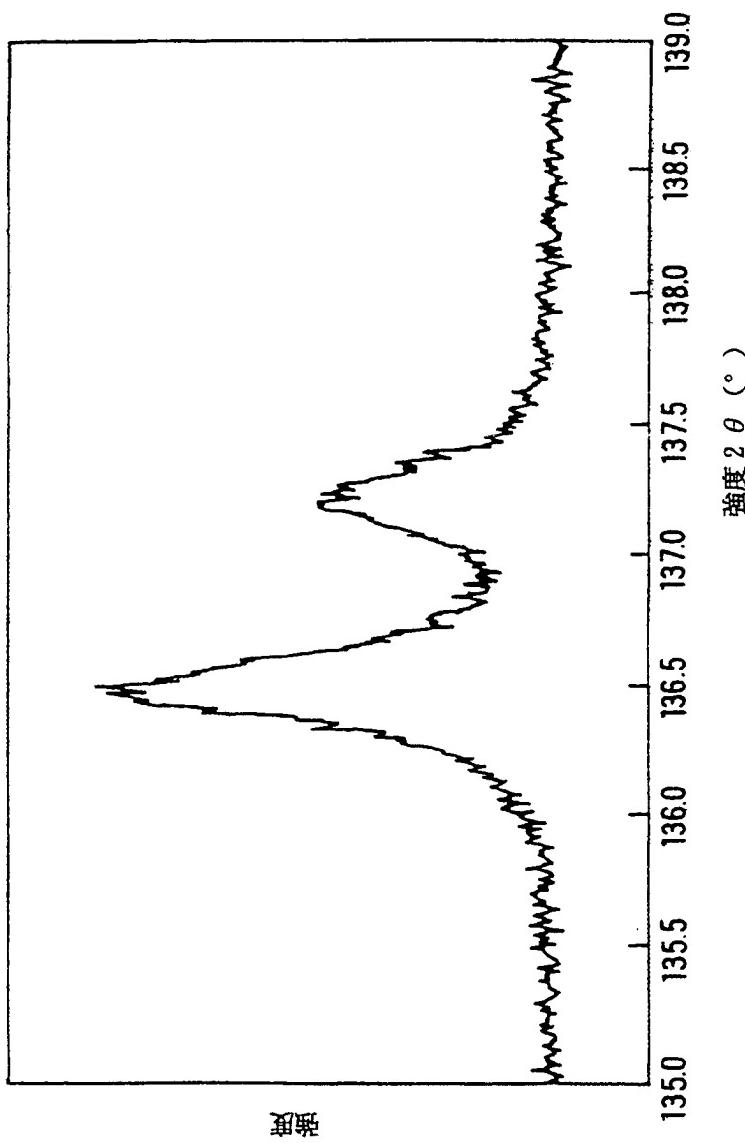


図 6

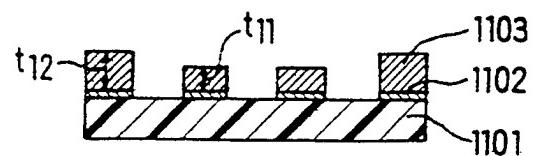


図 7

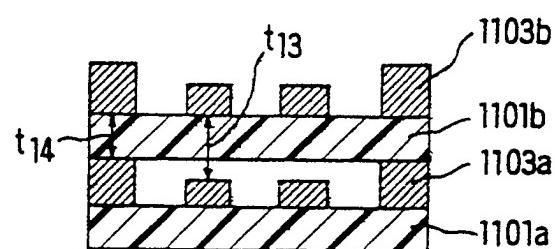


図 8

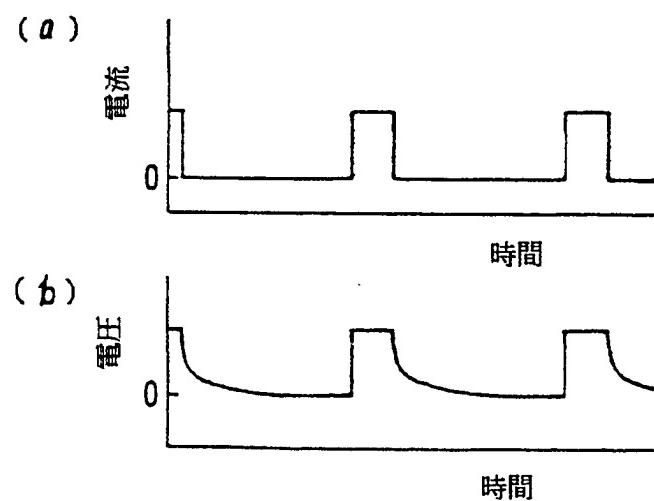


図 9

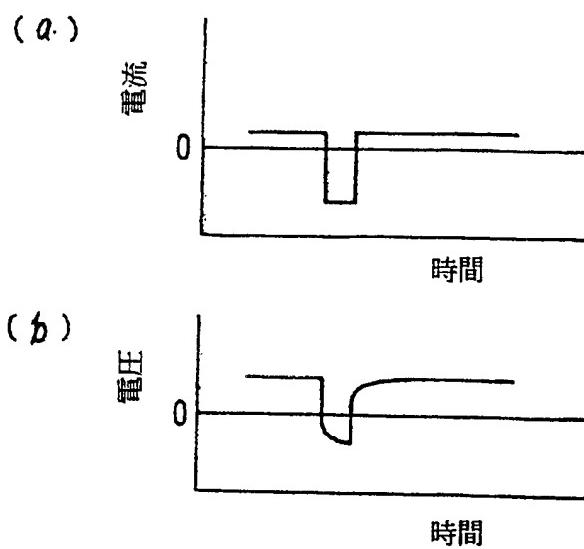


図 10

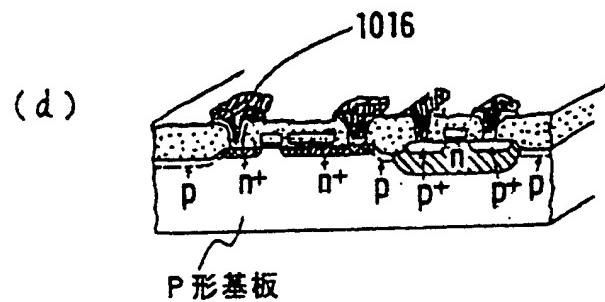
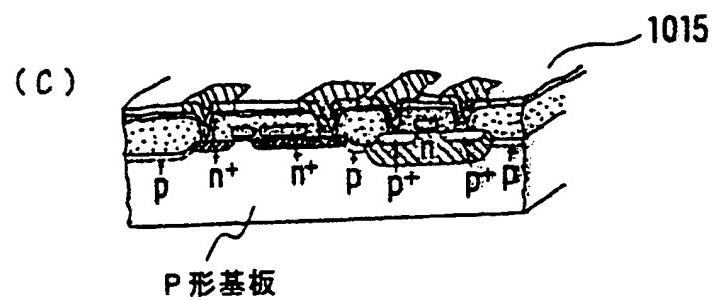
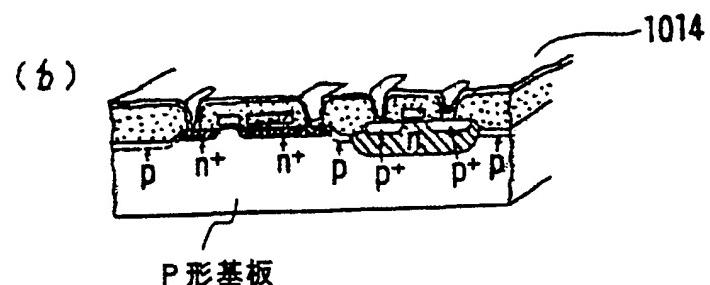
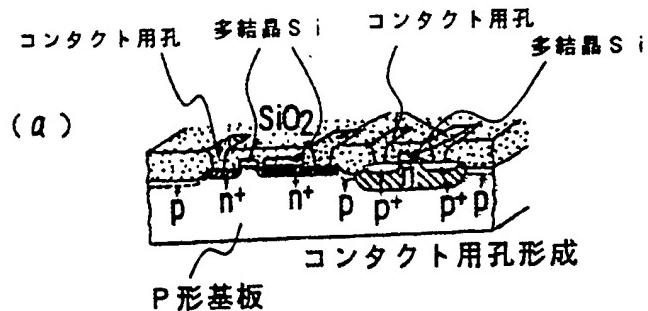
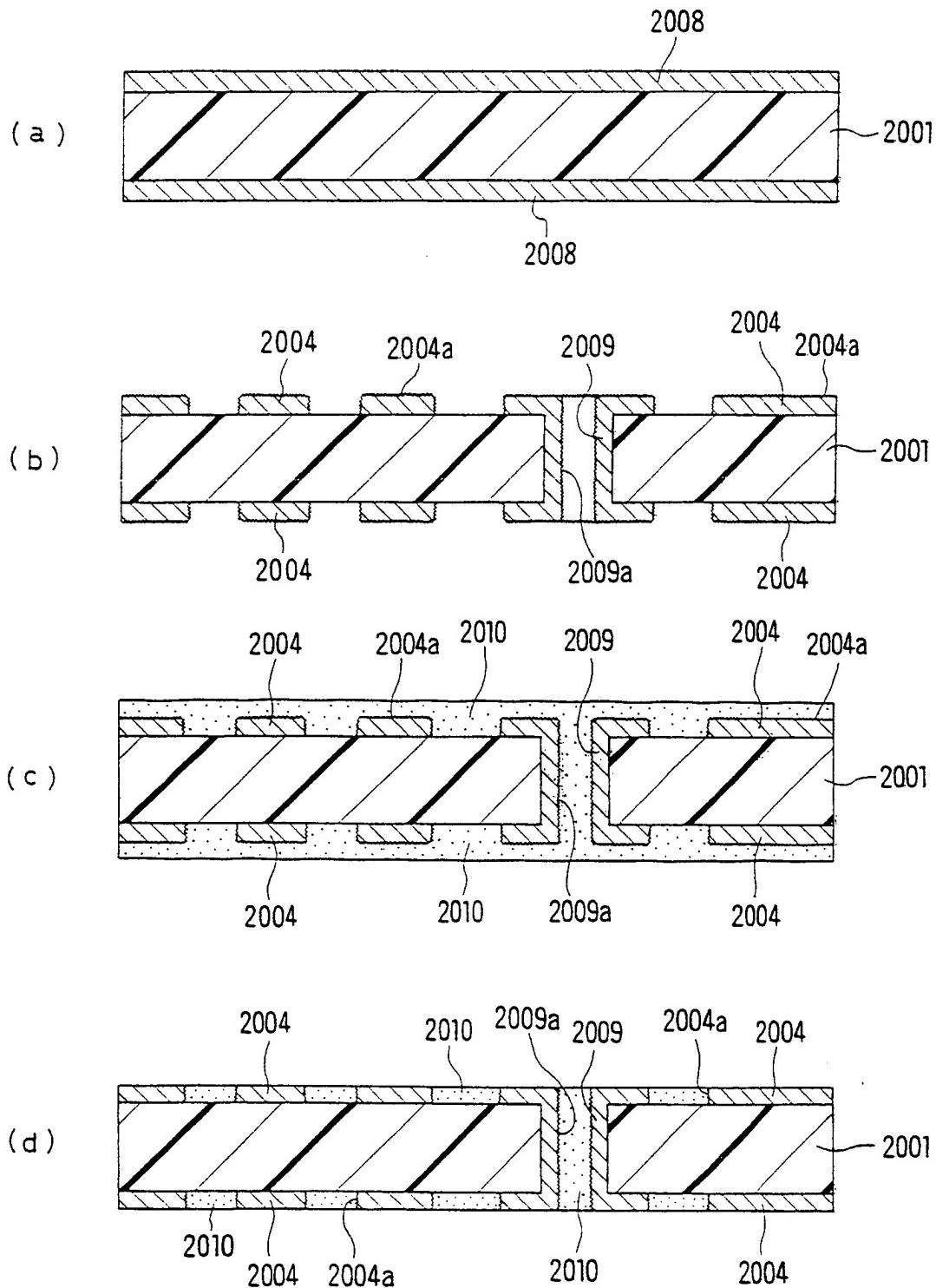
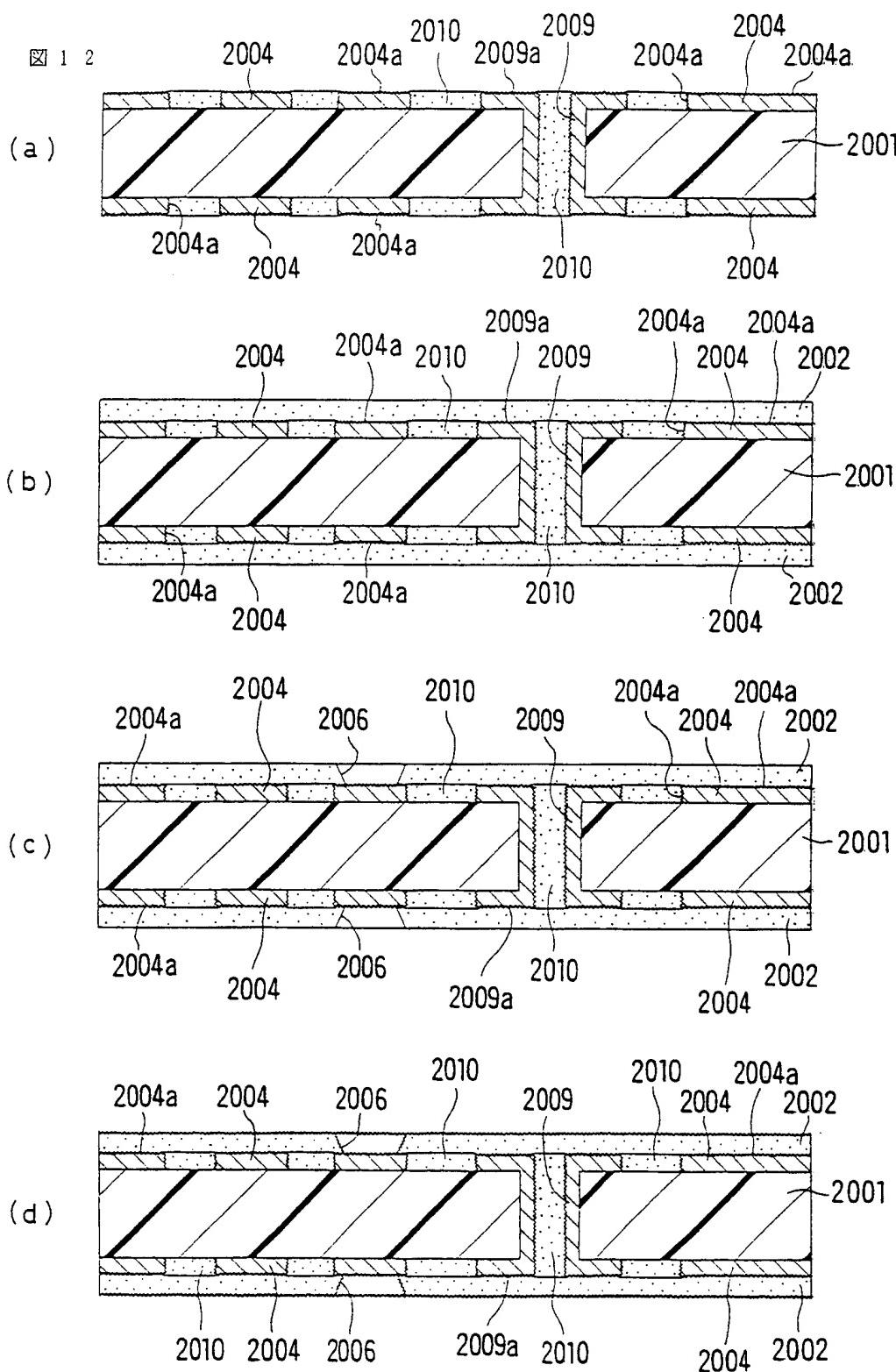
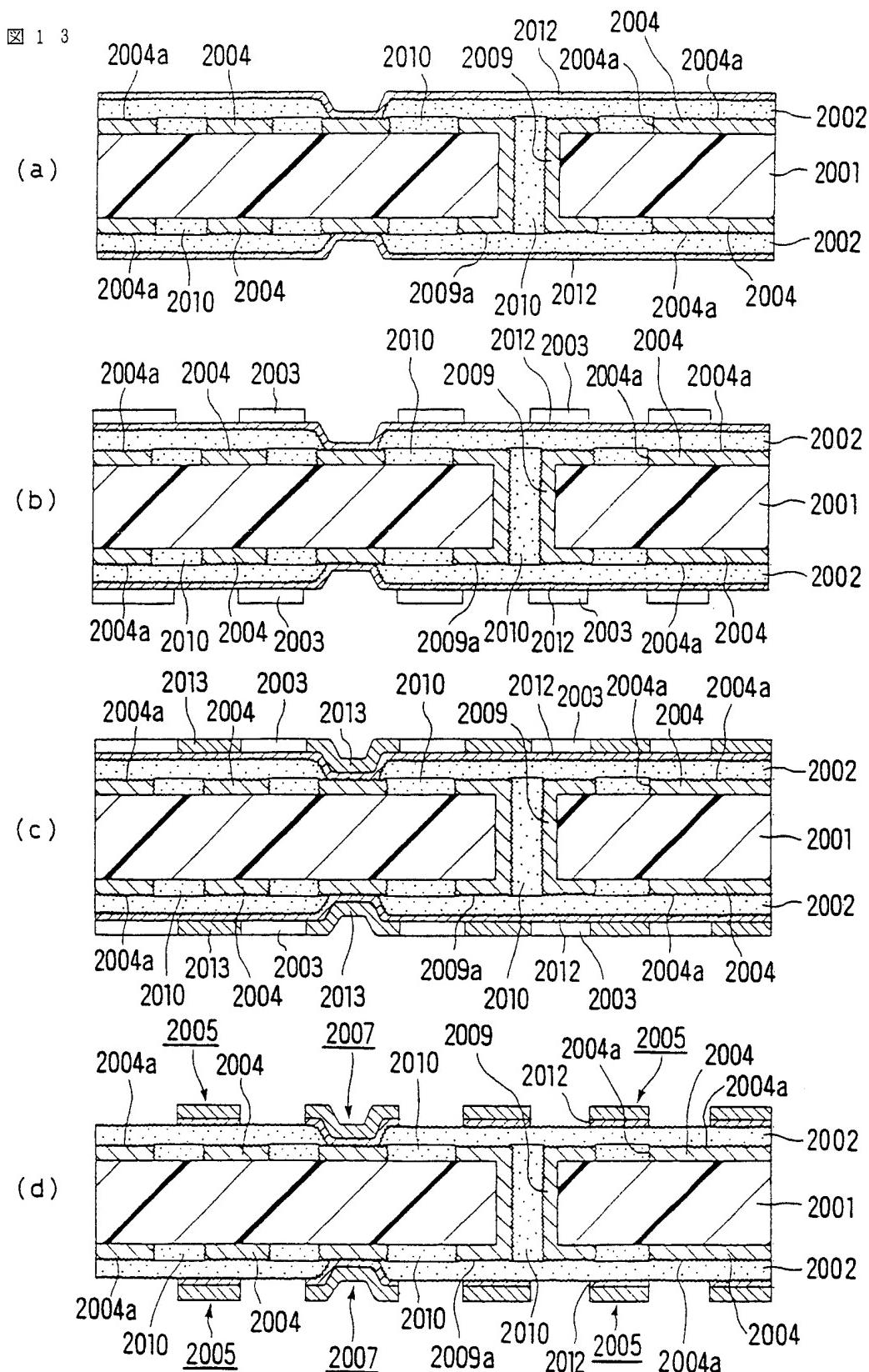
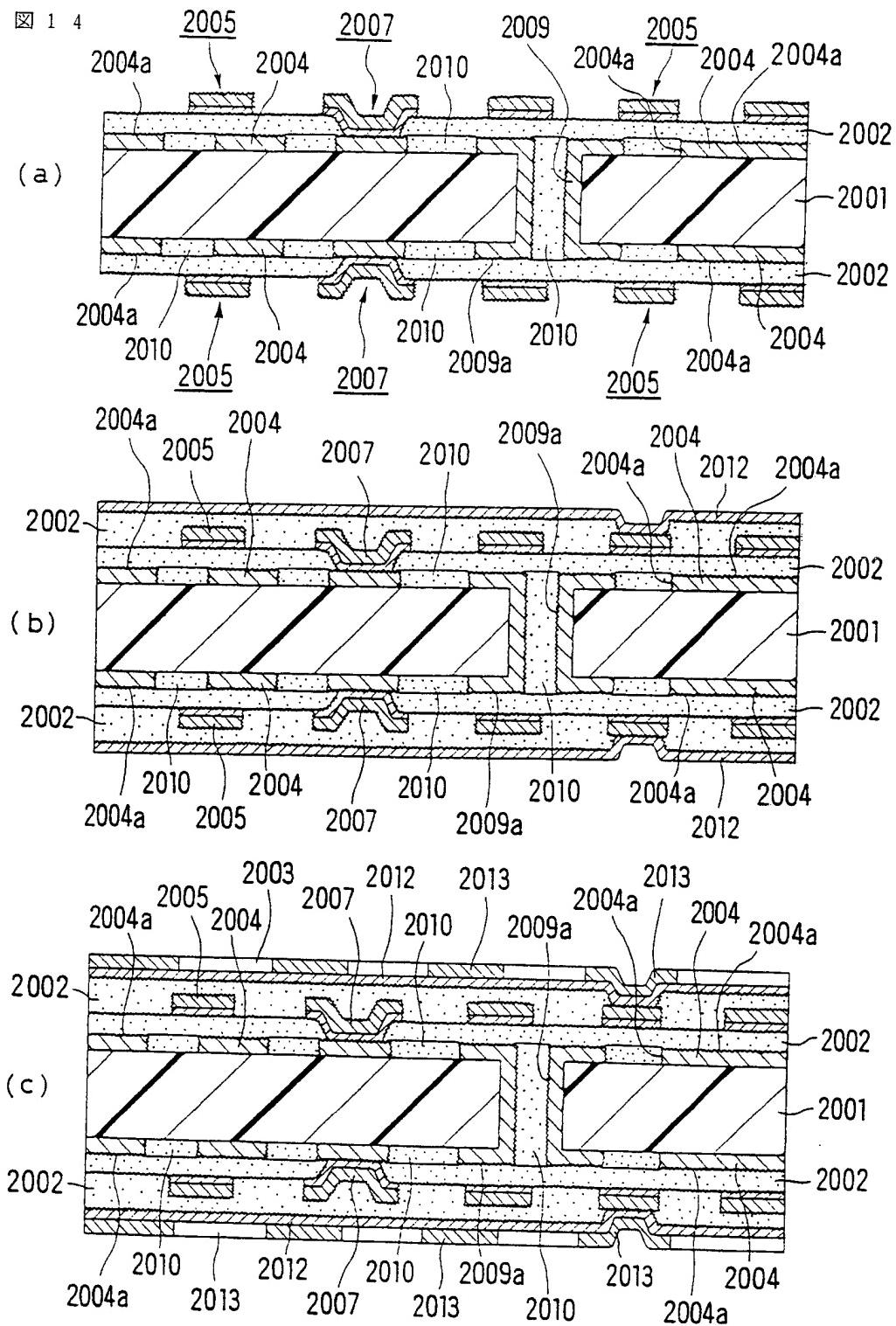


図 1 1









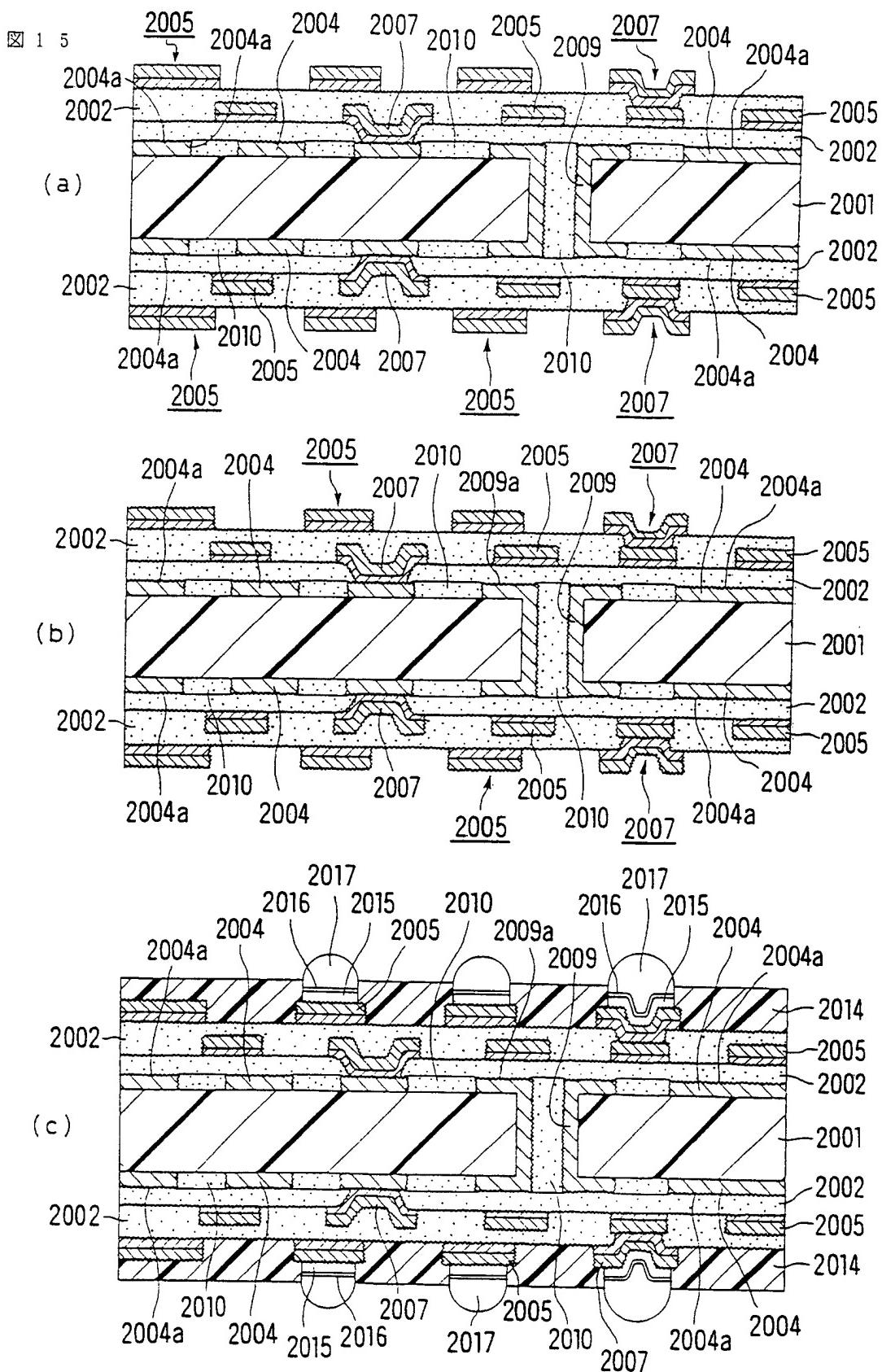


図 1 6

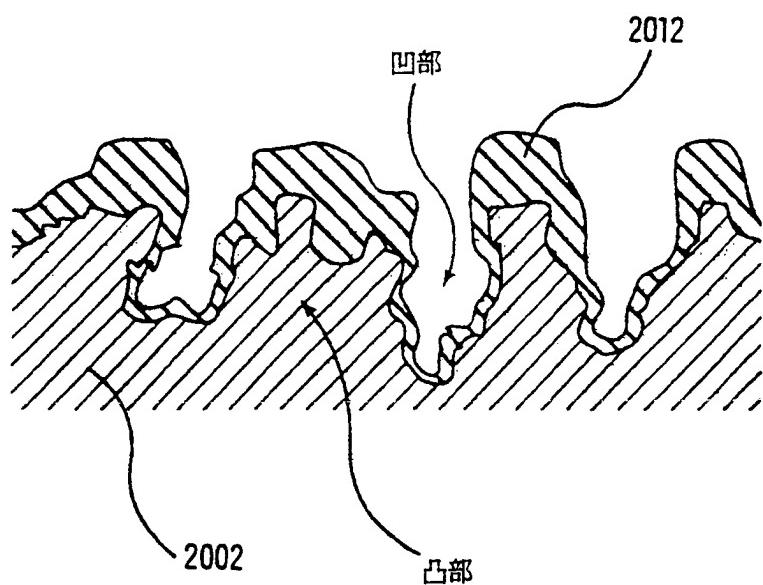


図 1 7

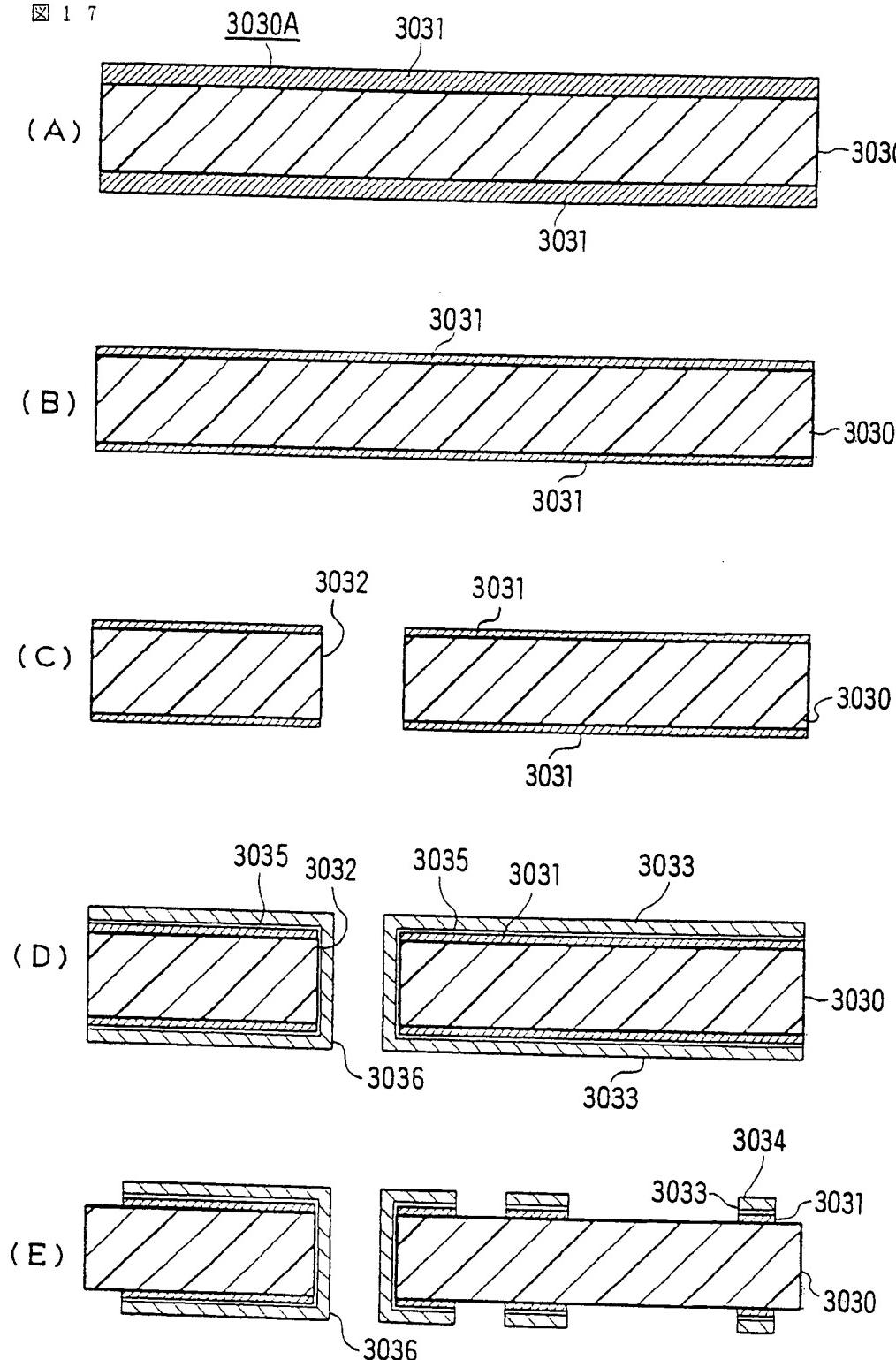


図 1 8

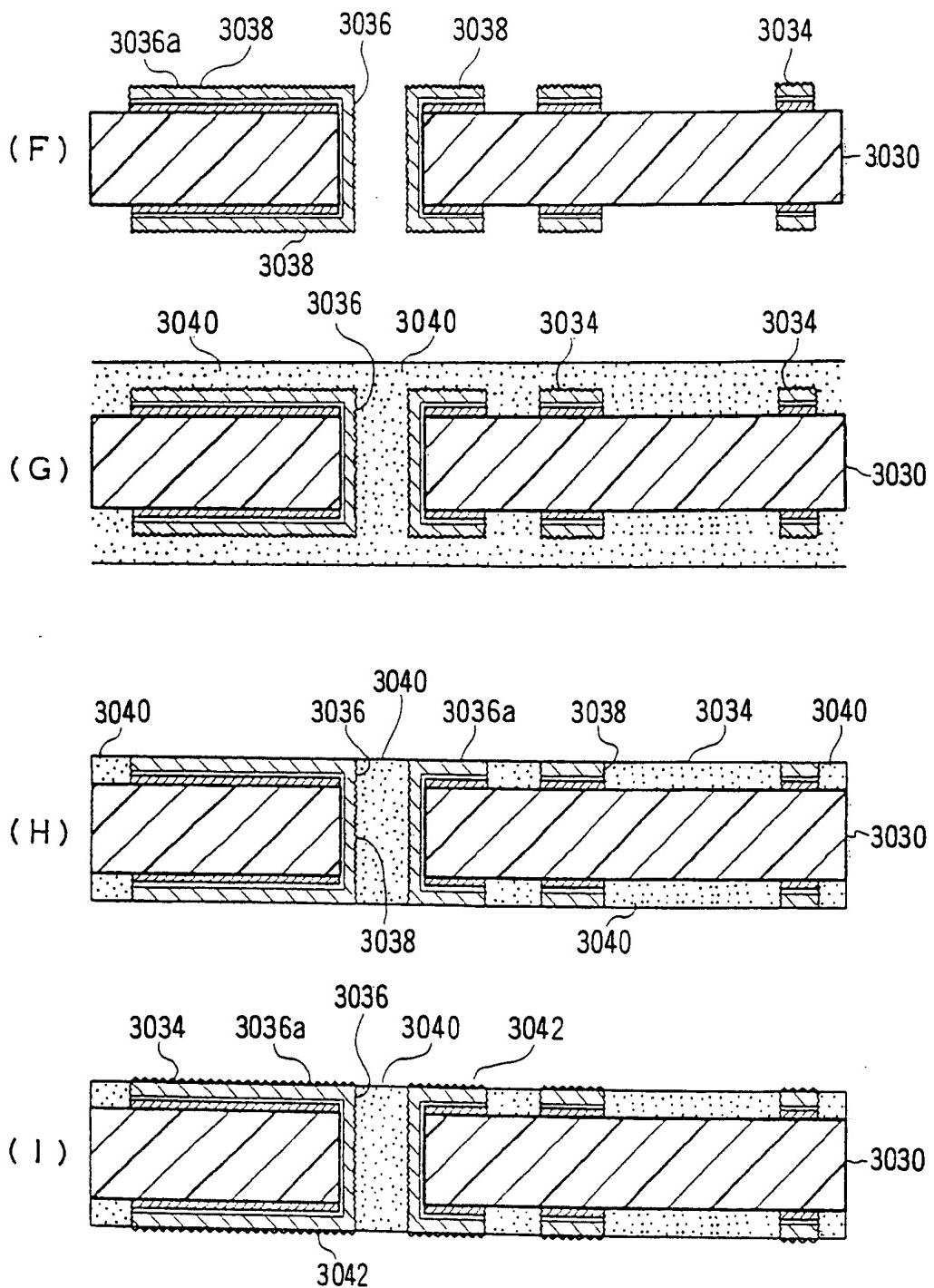


図 1 9

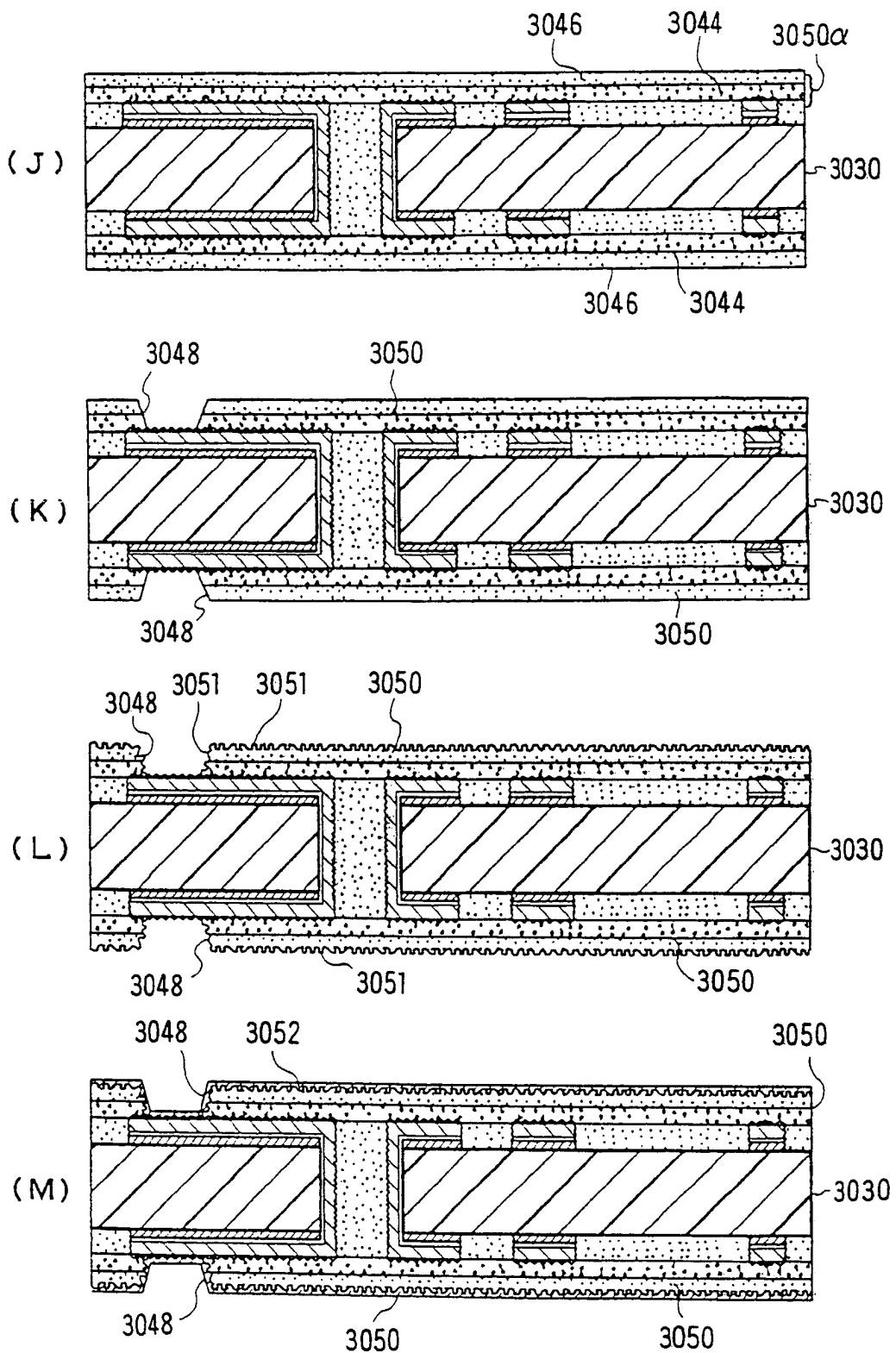


図 2 0

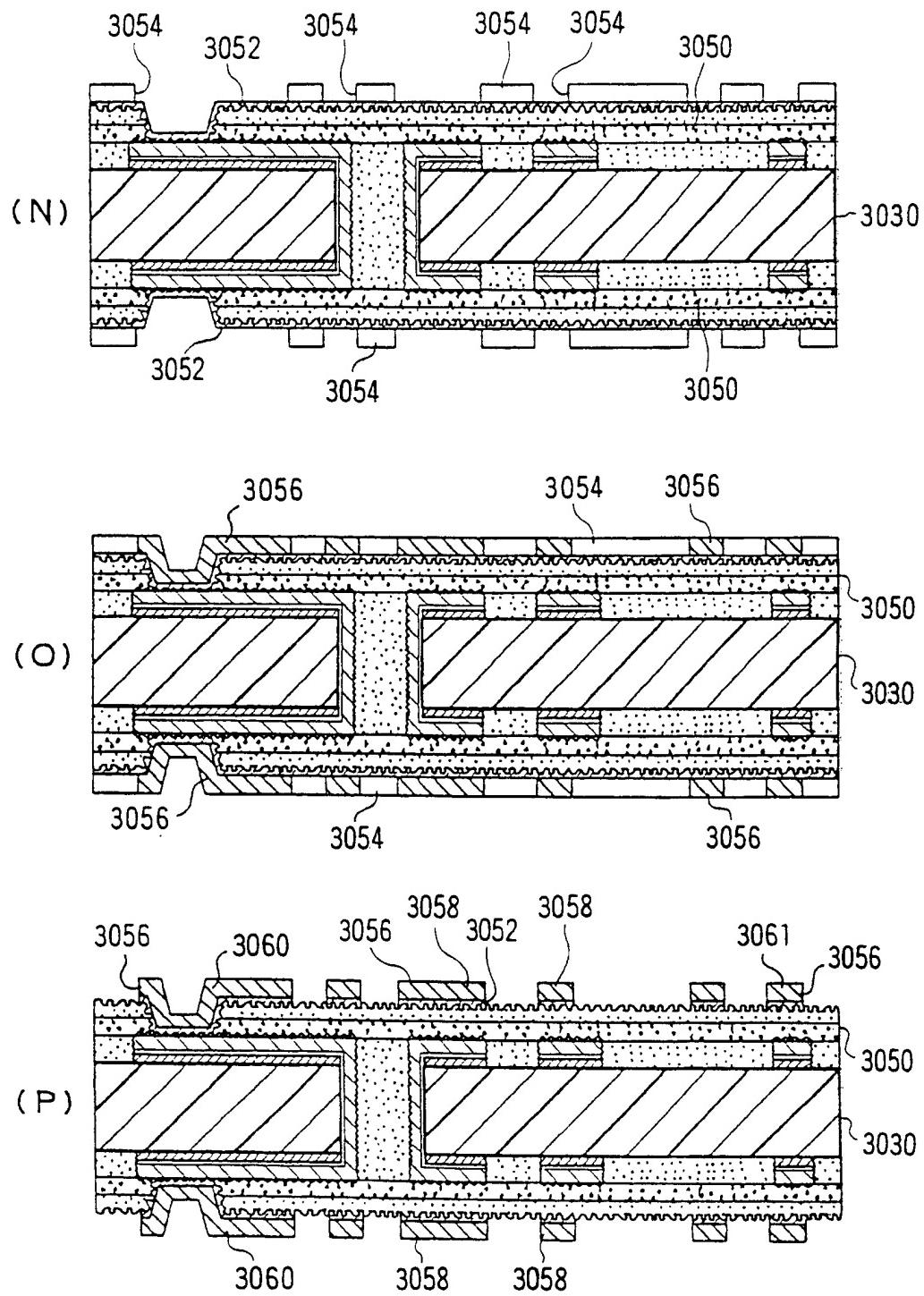


図 2 1

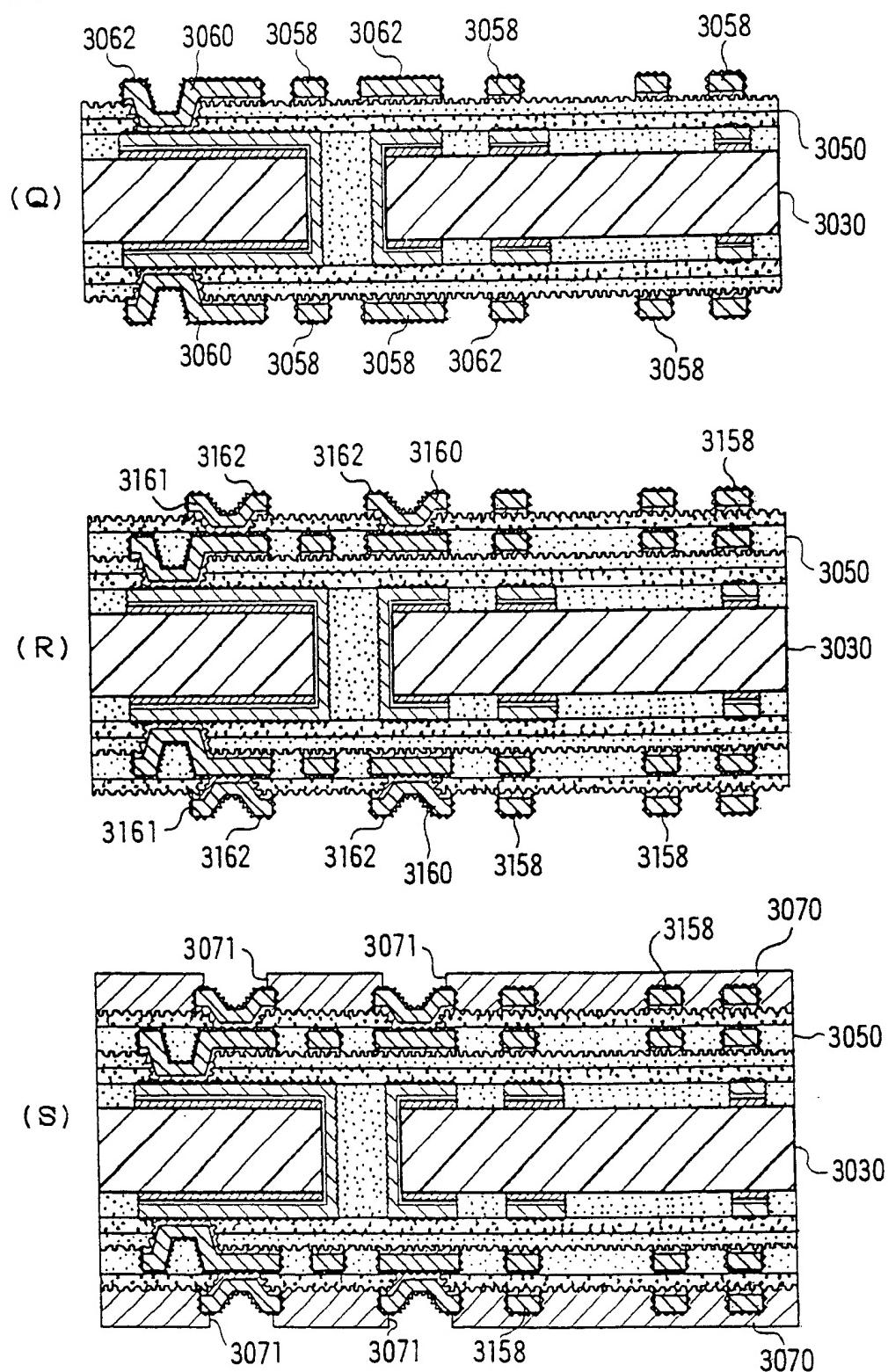
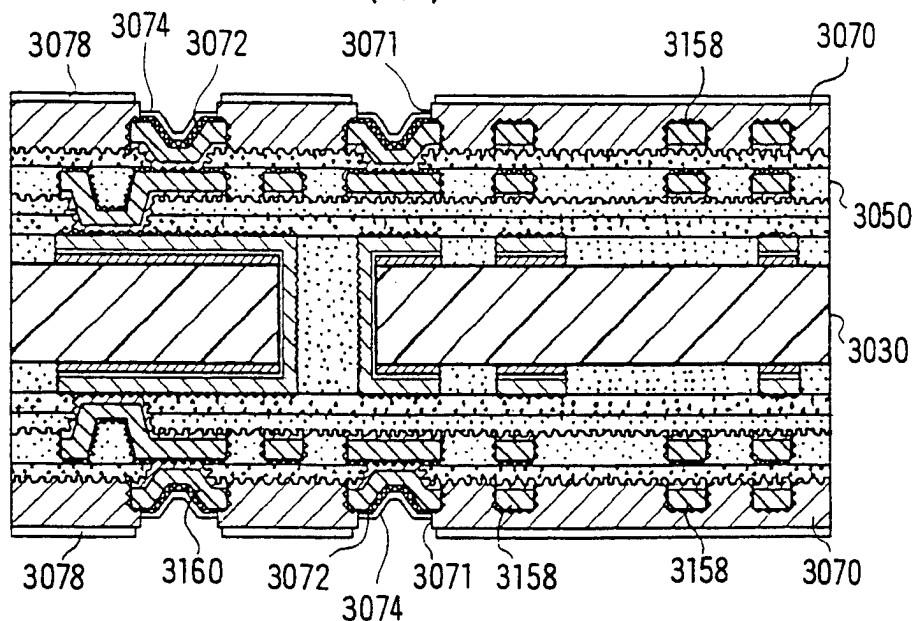


图 2 2

(T)



(U)

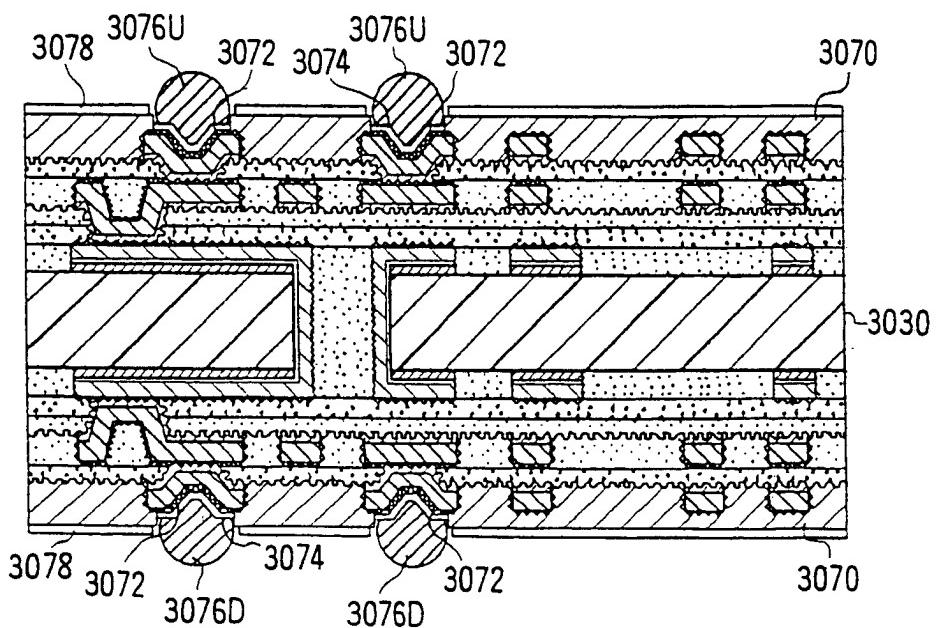


图 2 3

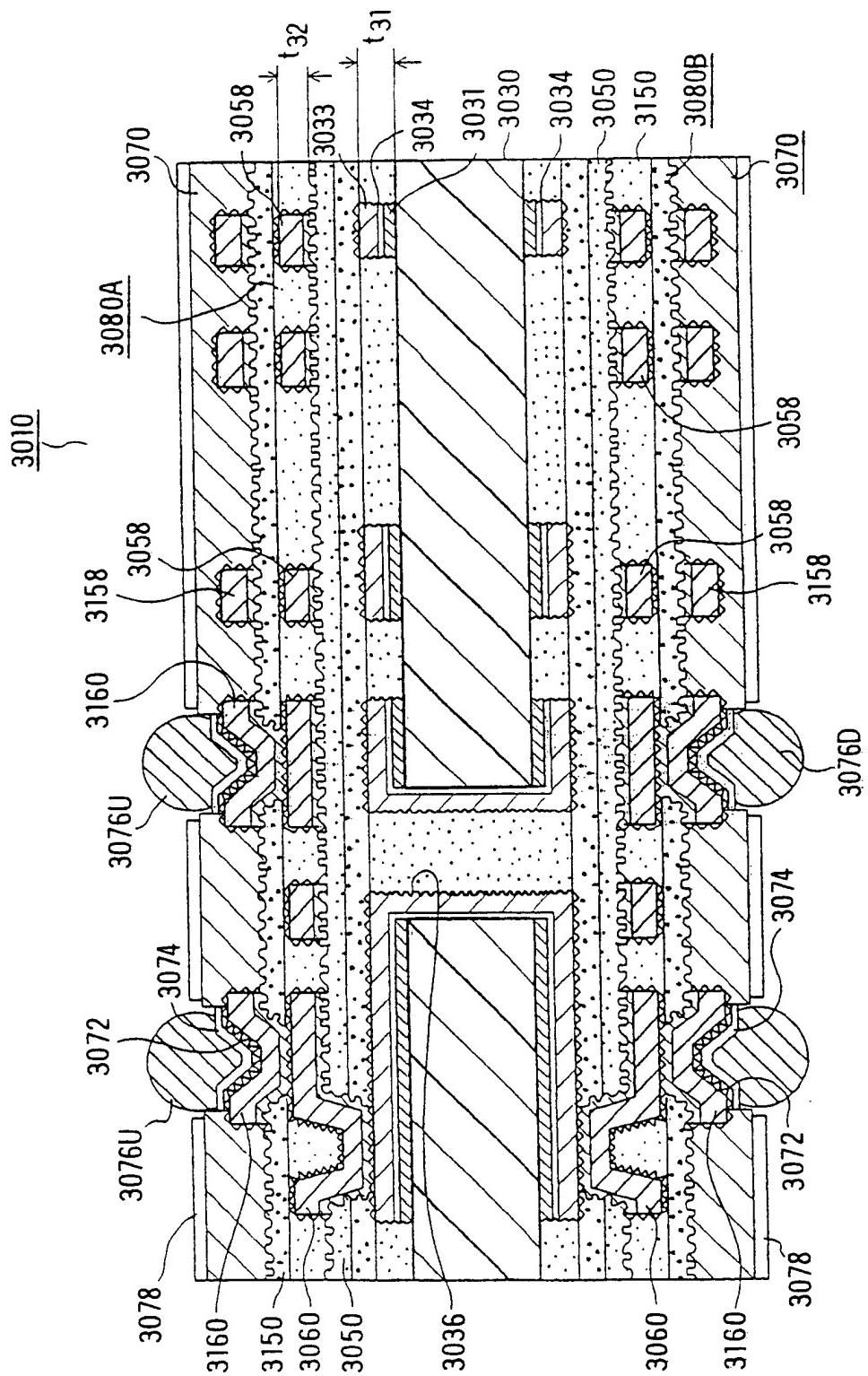


図 2 4

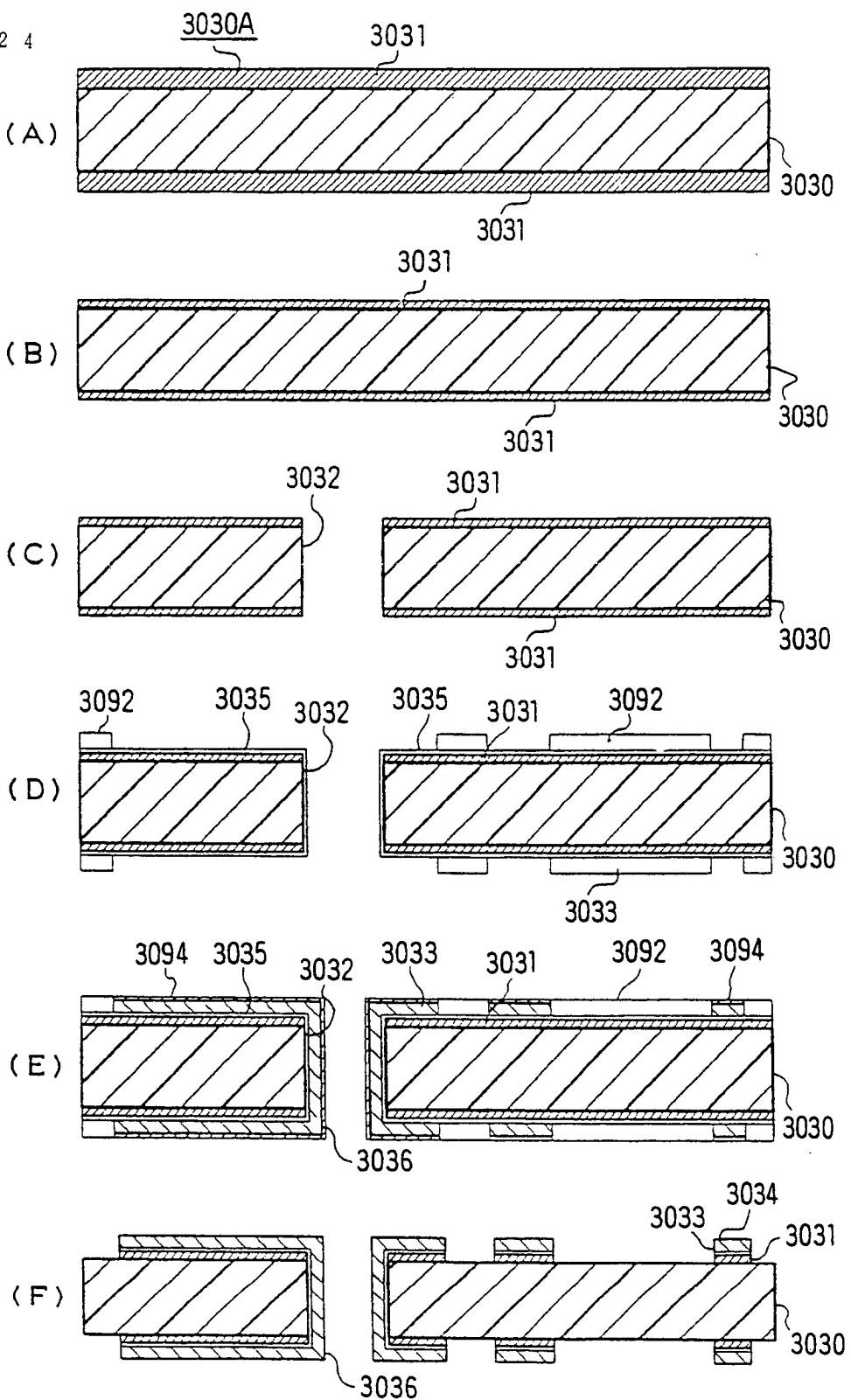
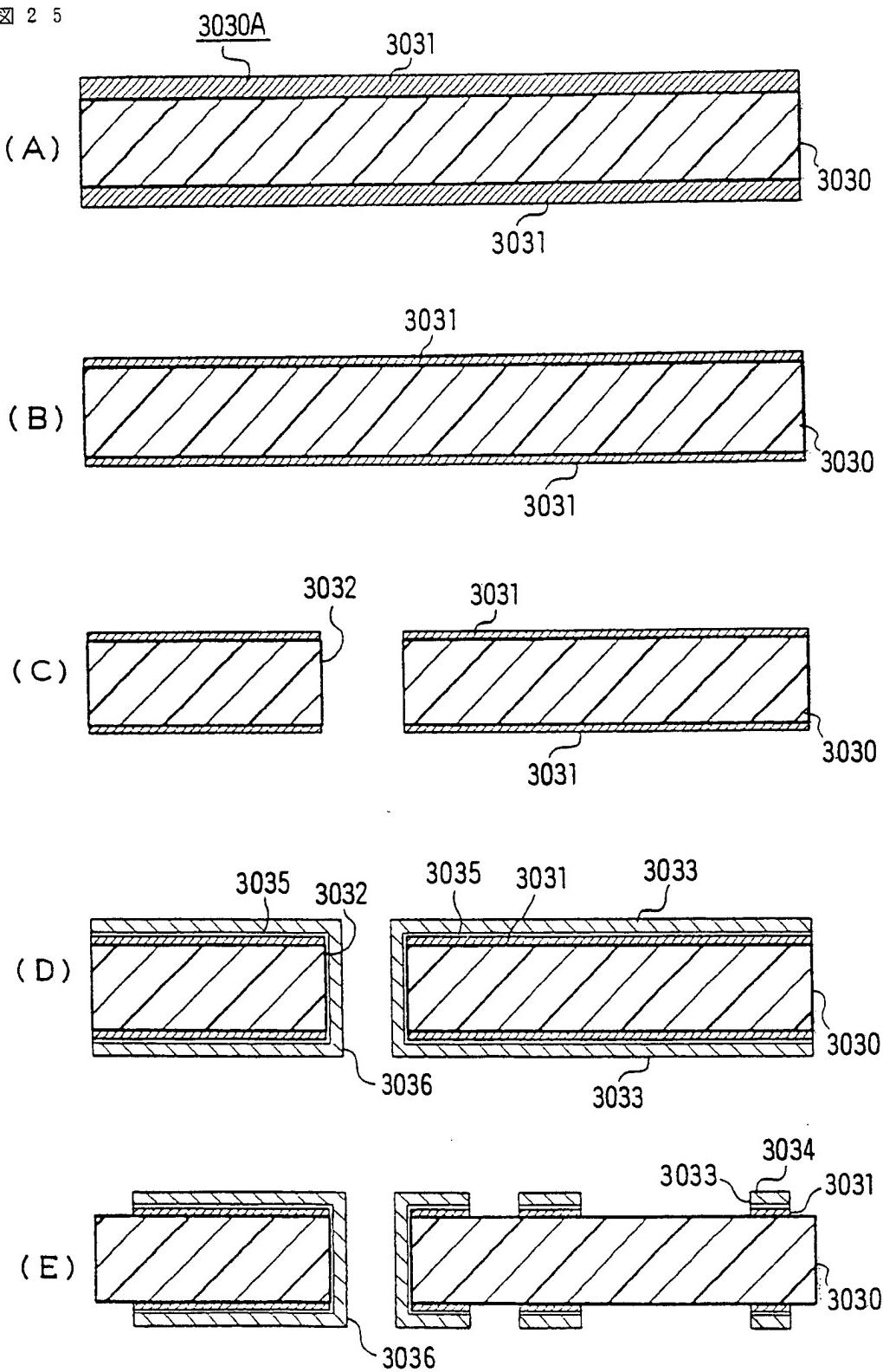


図 2 5



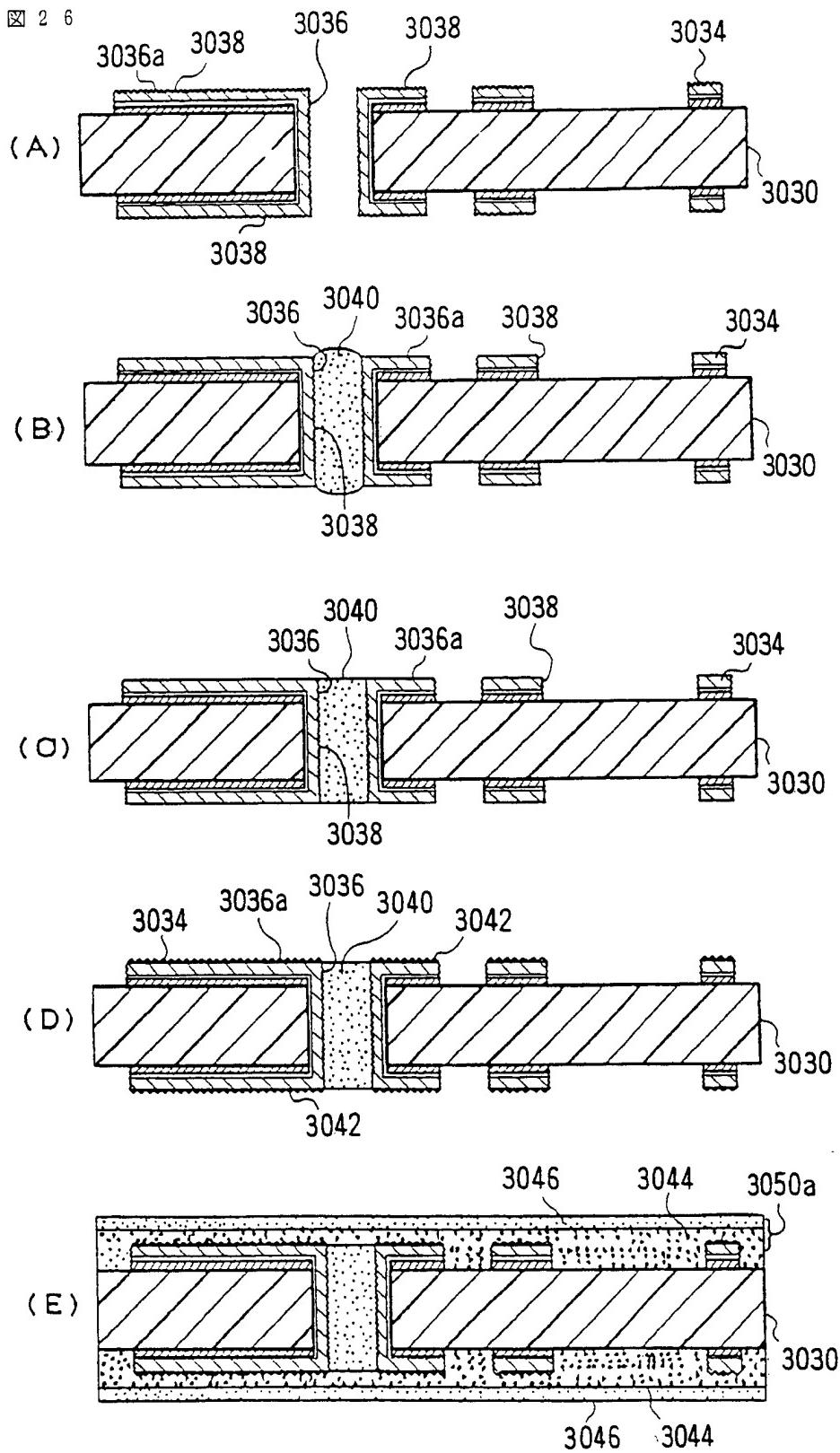


図 27

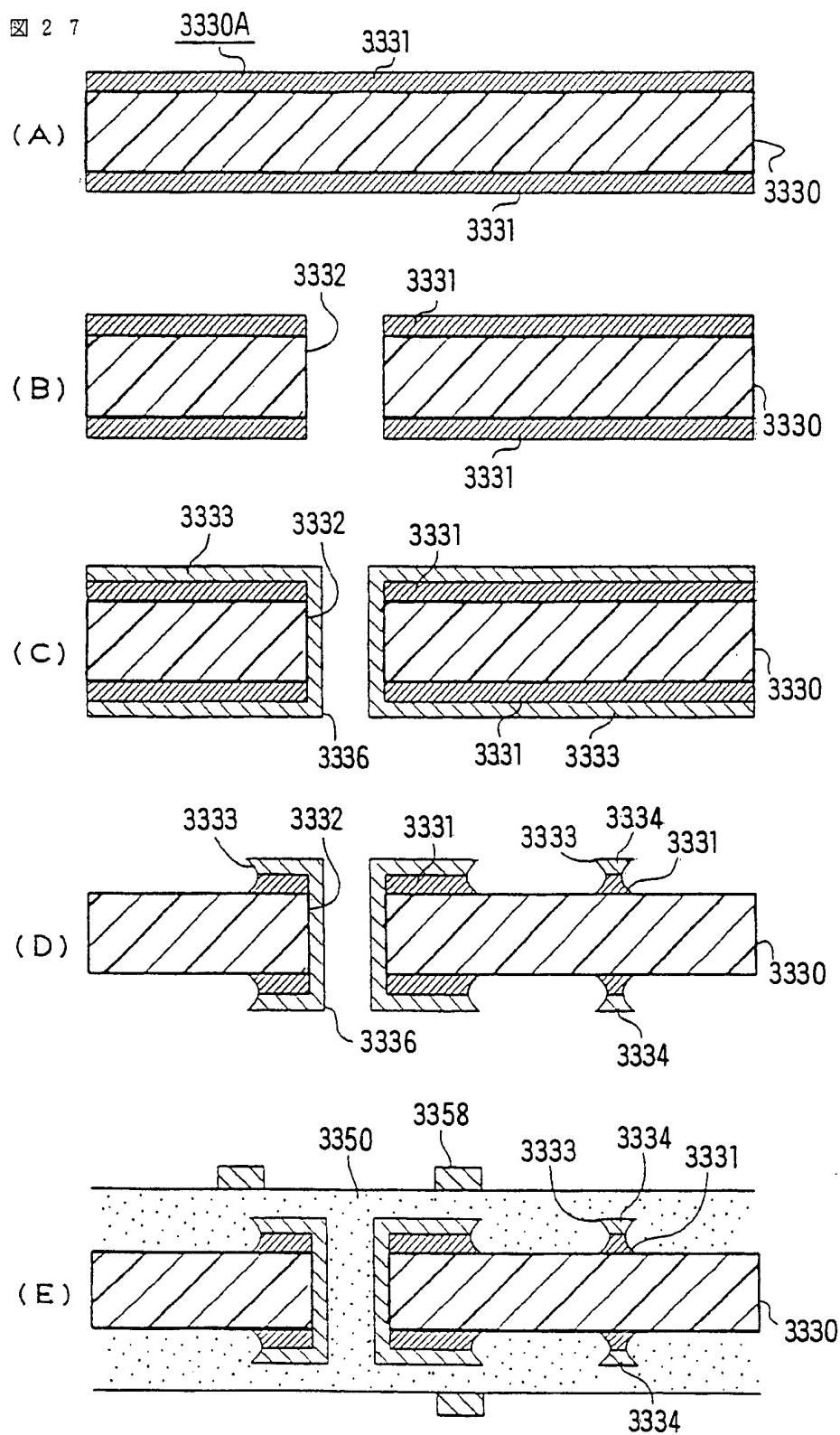
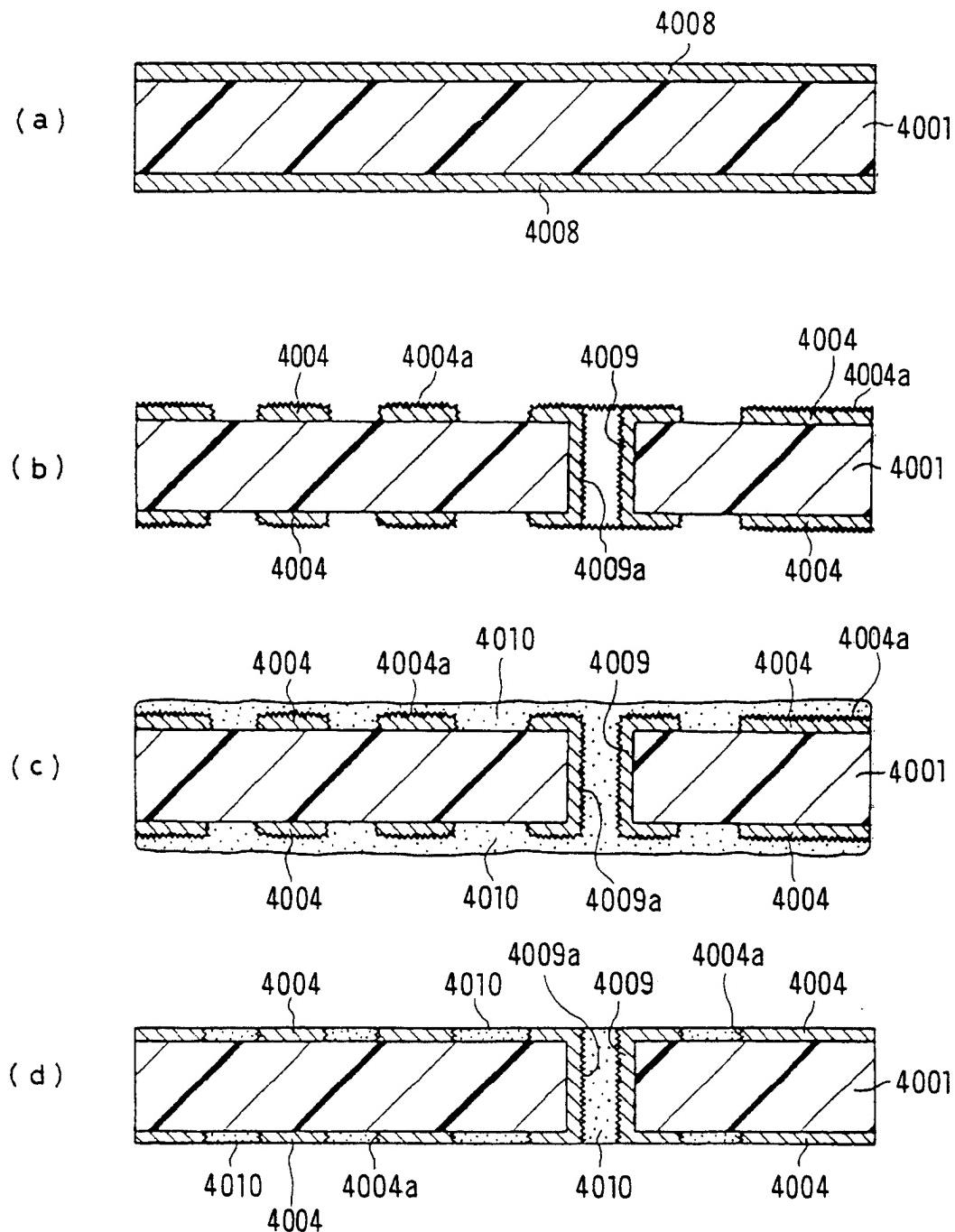
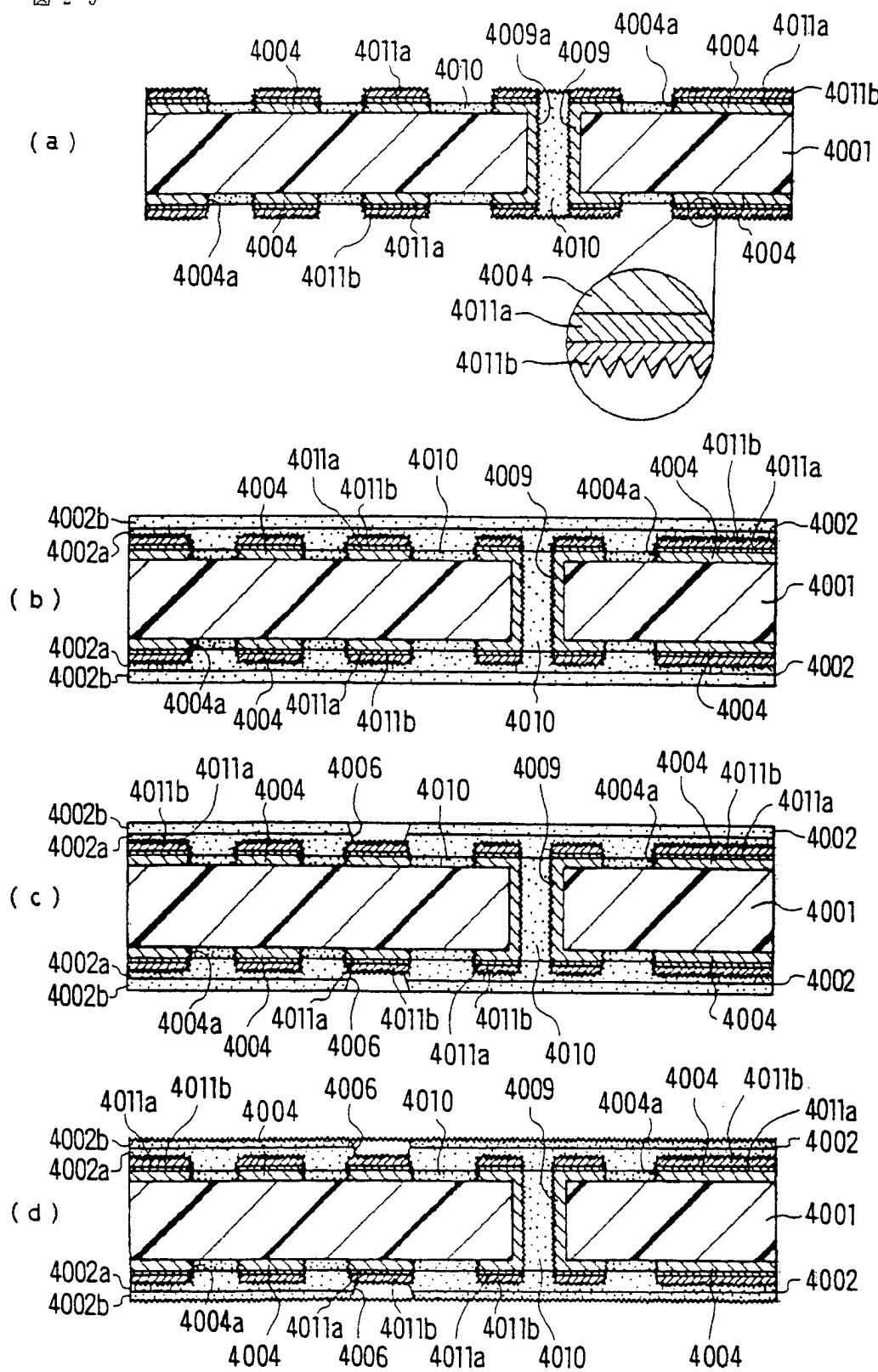


図 2 8



☒ 2 9



☒ 3 0

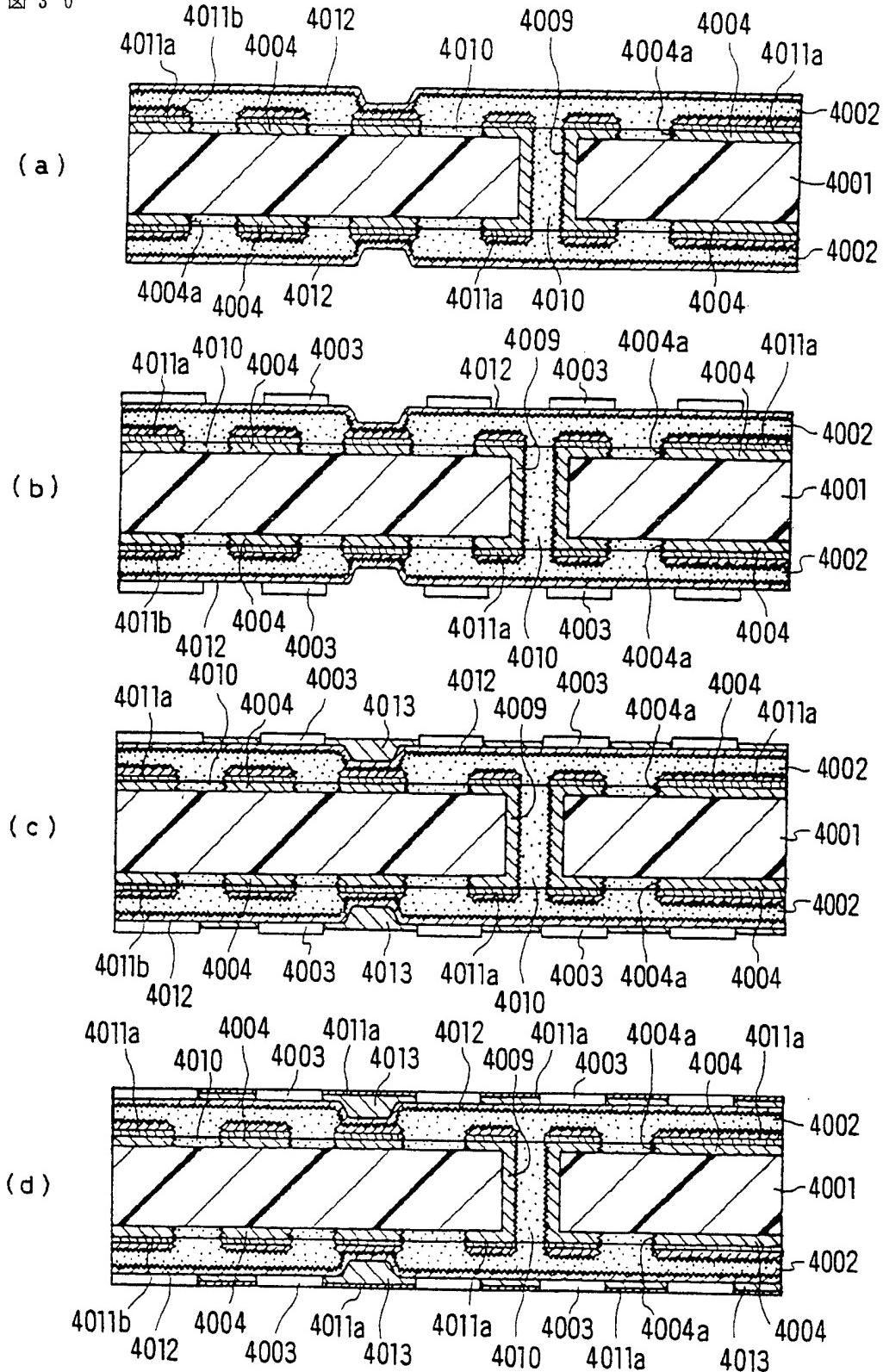


図 3 1

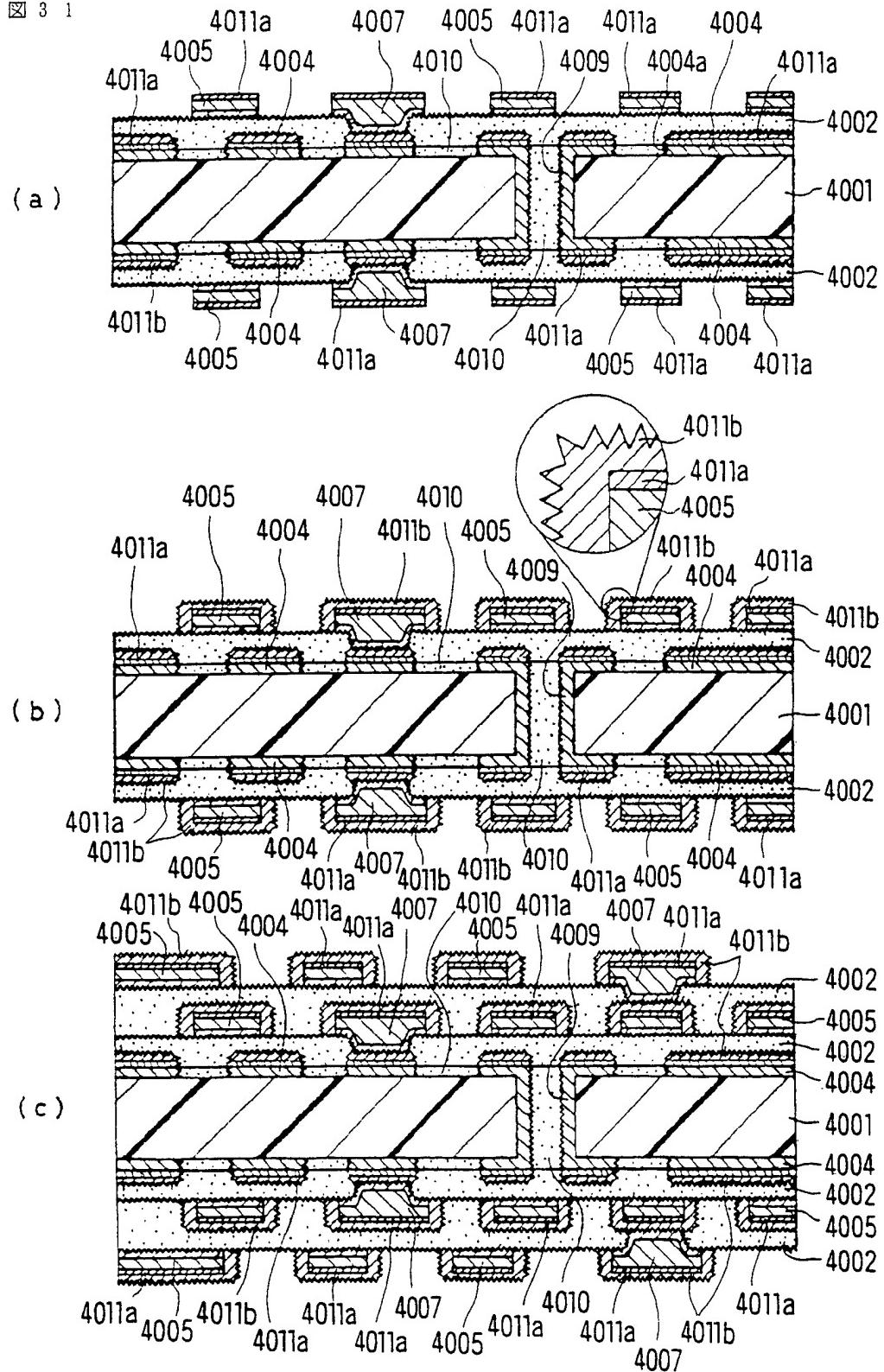


図 3 2

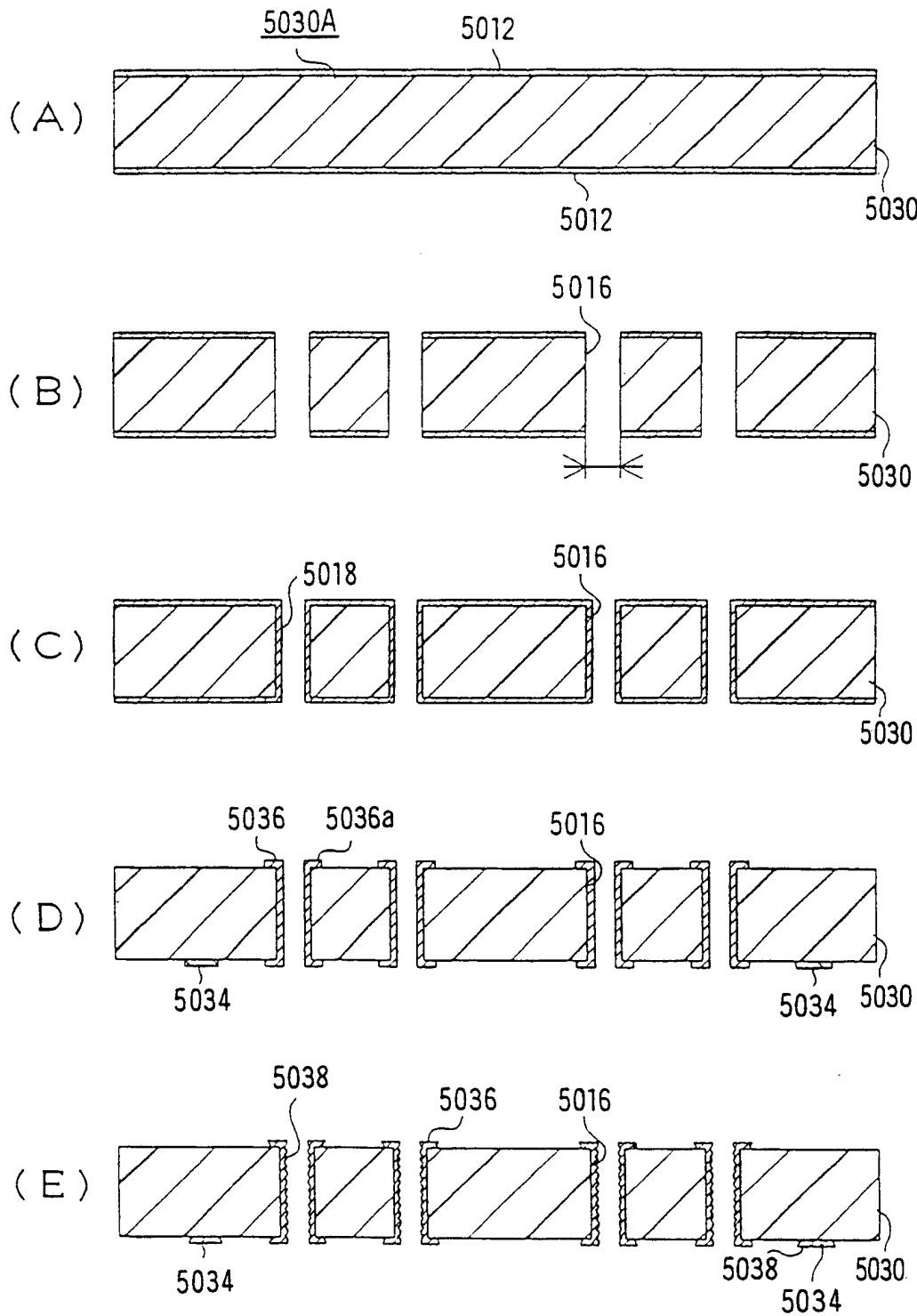


図 3 3

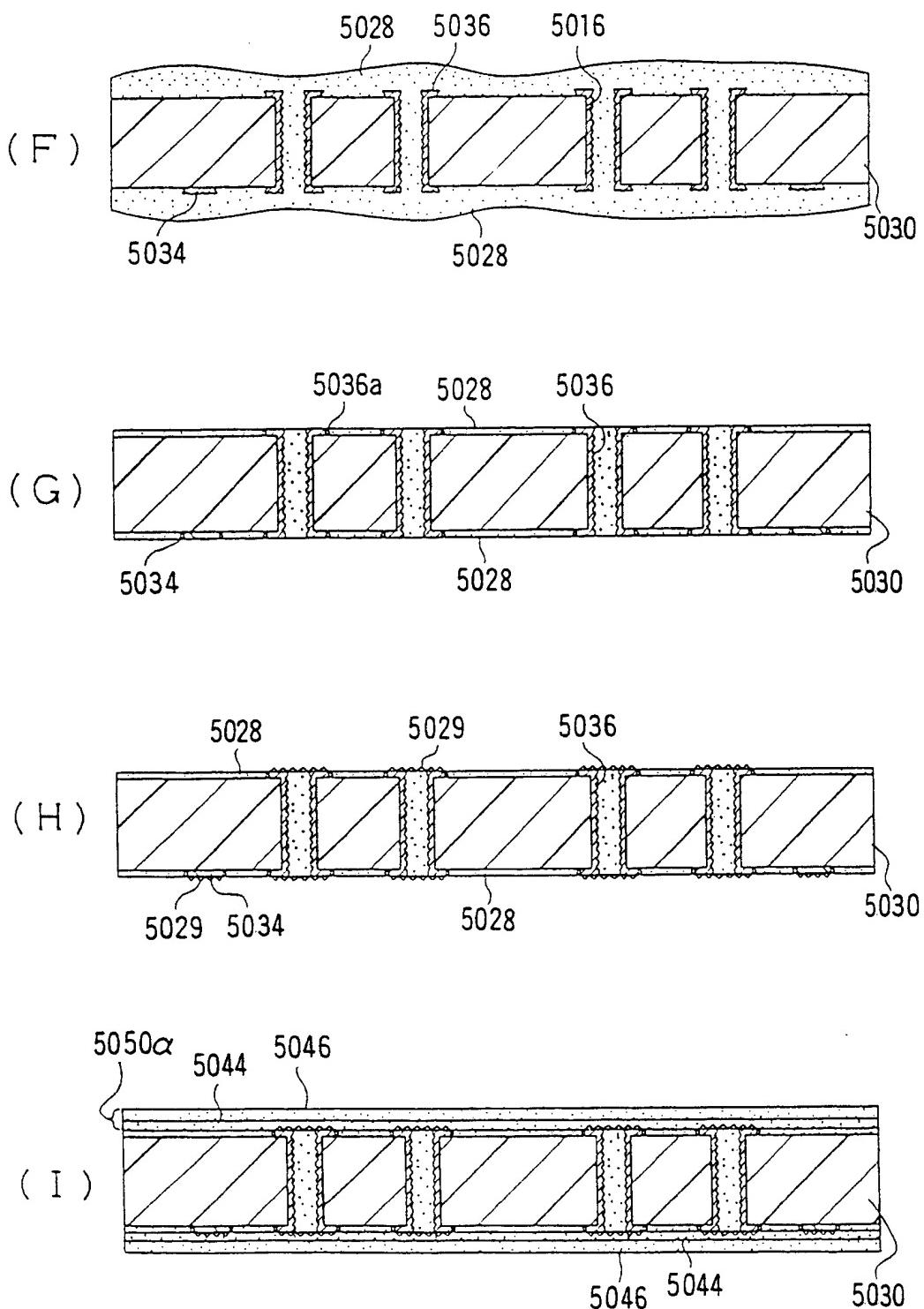


図 3-4

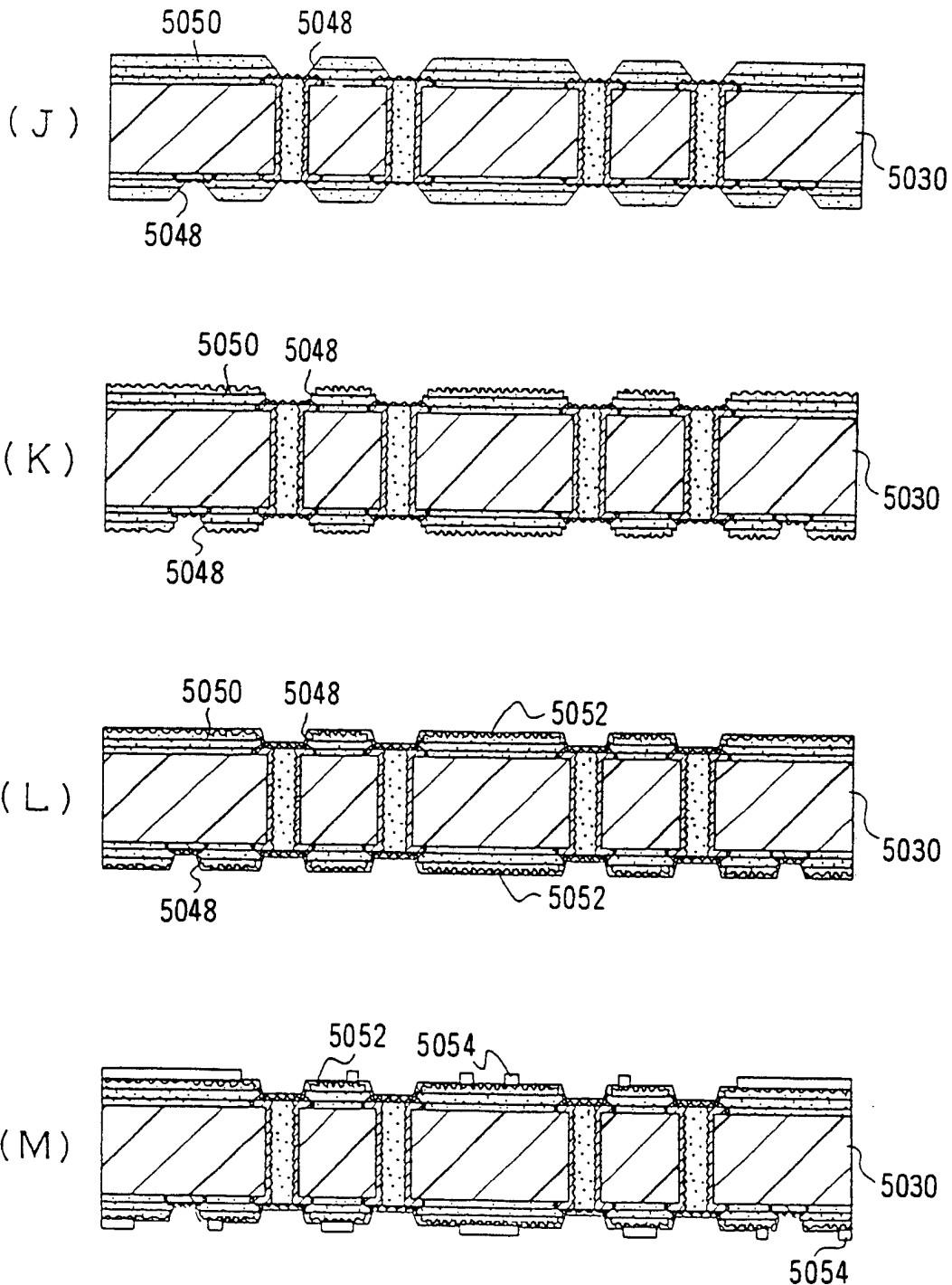


図 3 5

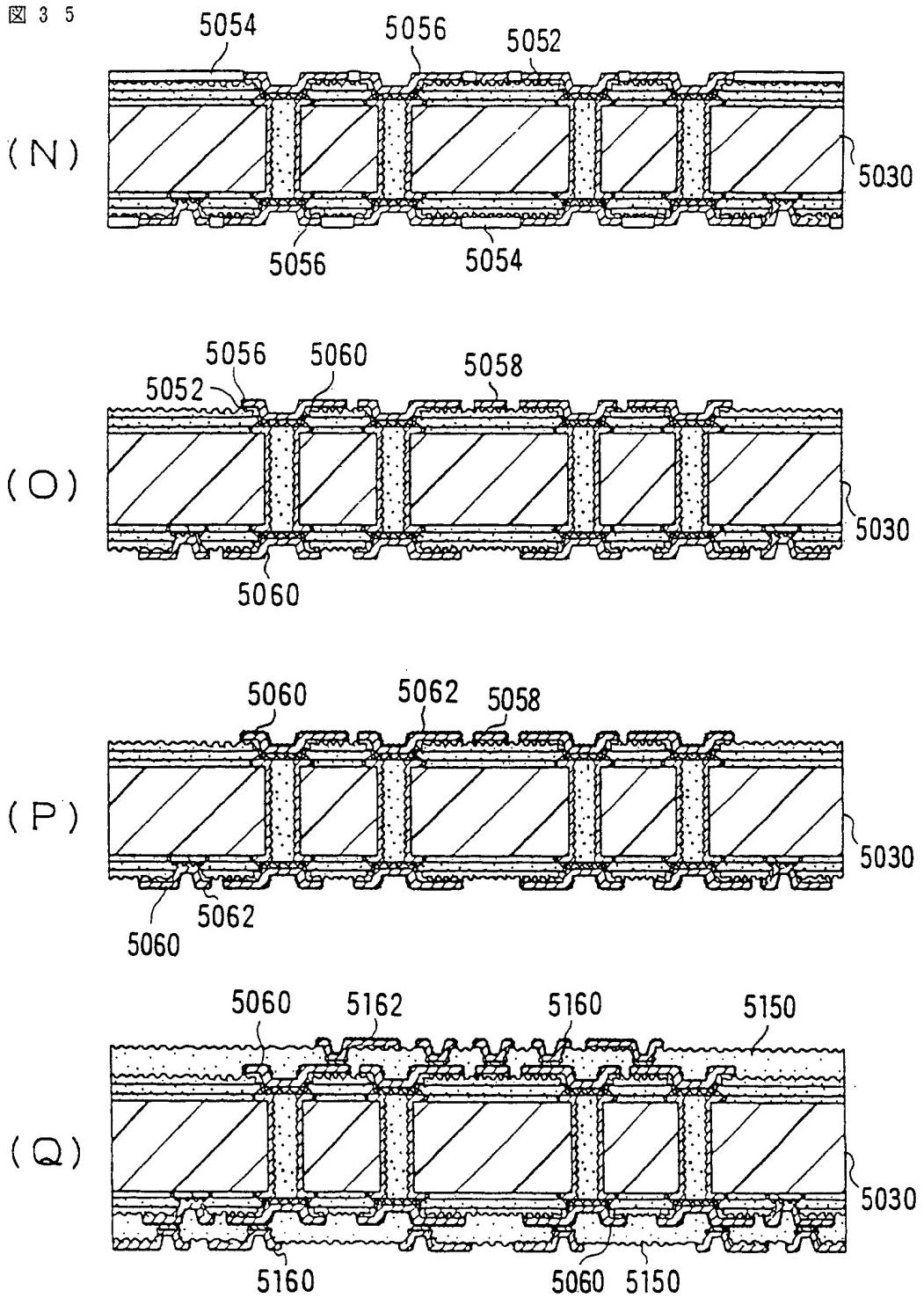


図 3 6

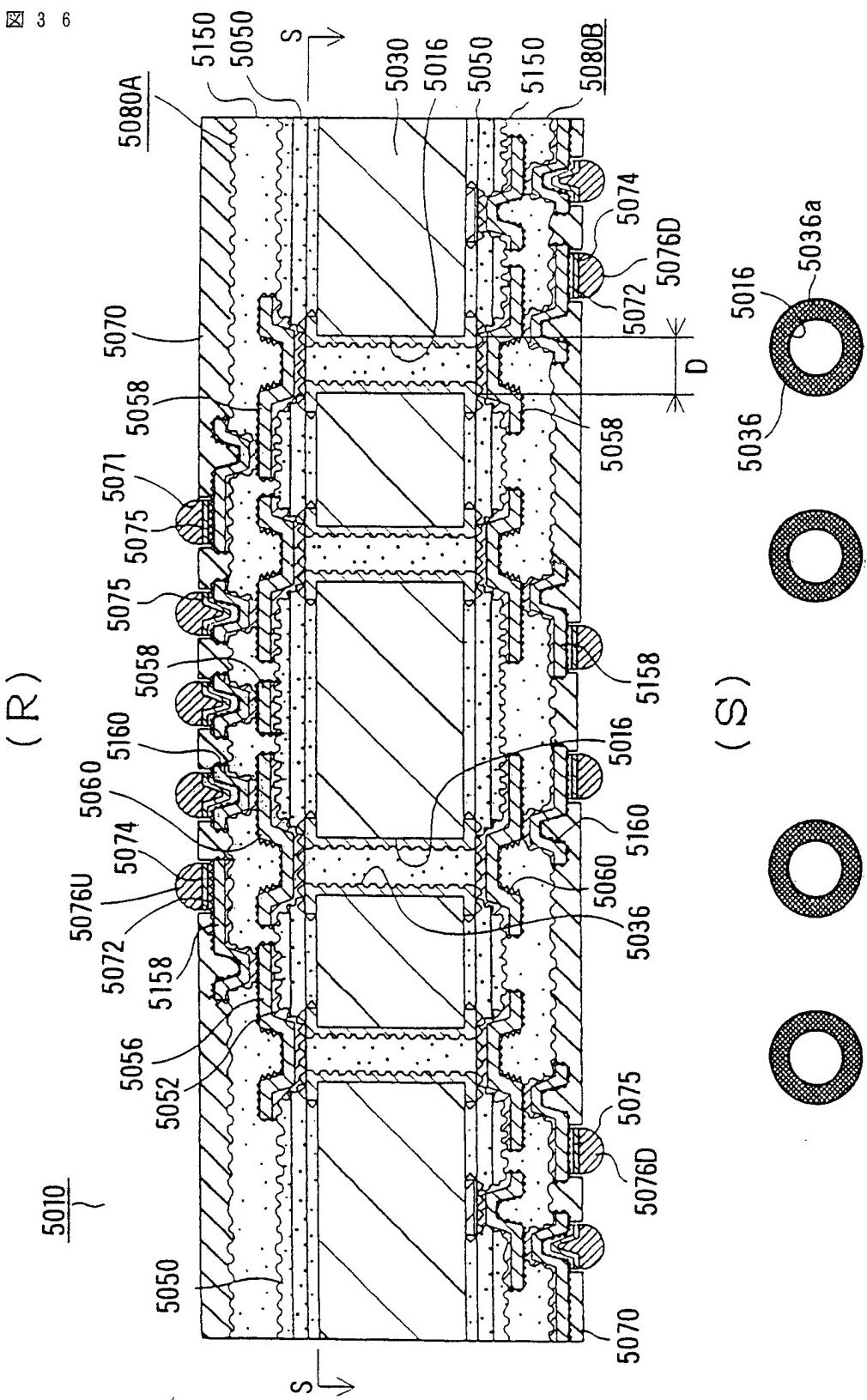


図 3 7

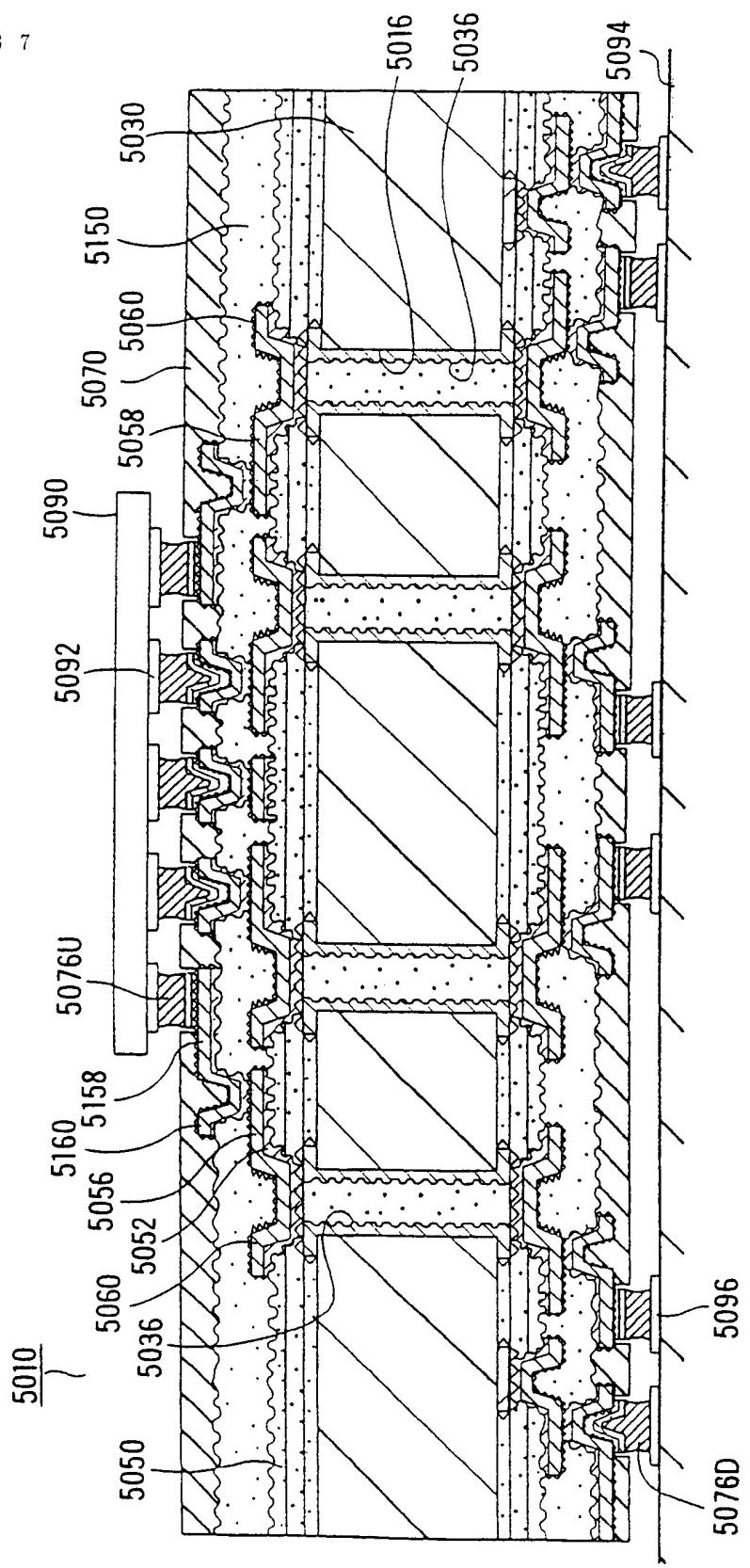


図 3 8

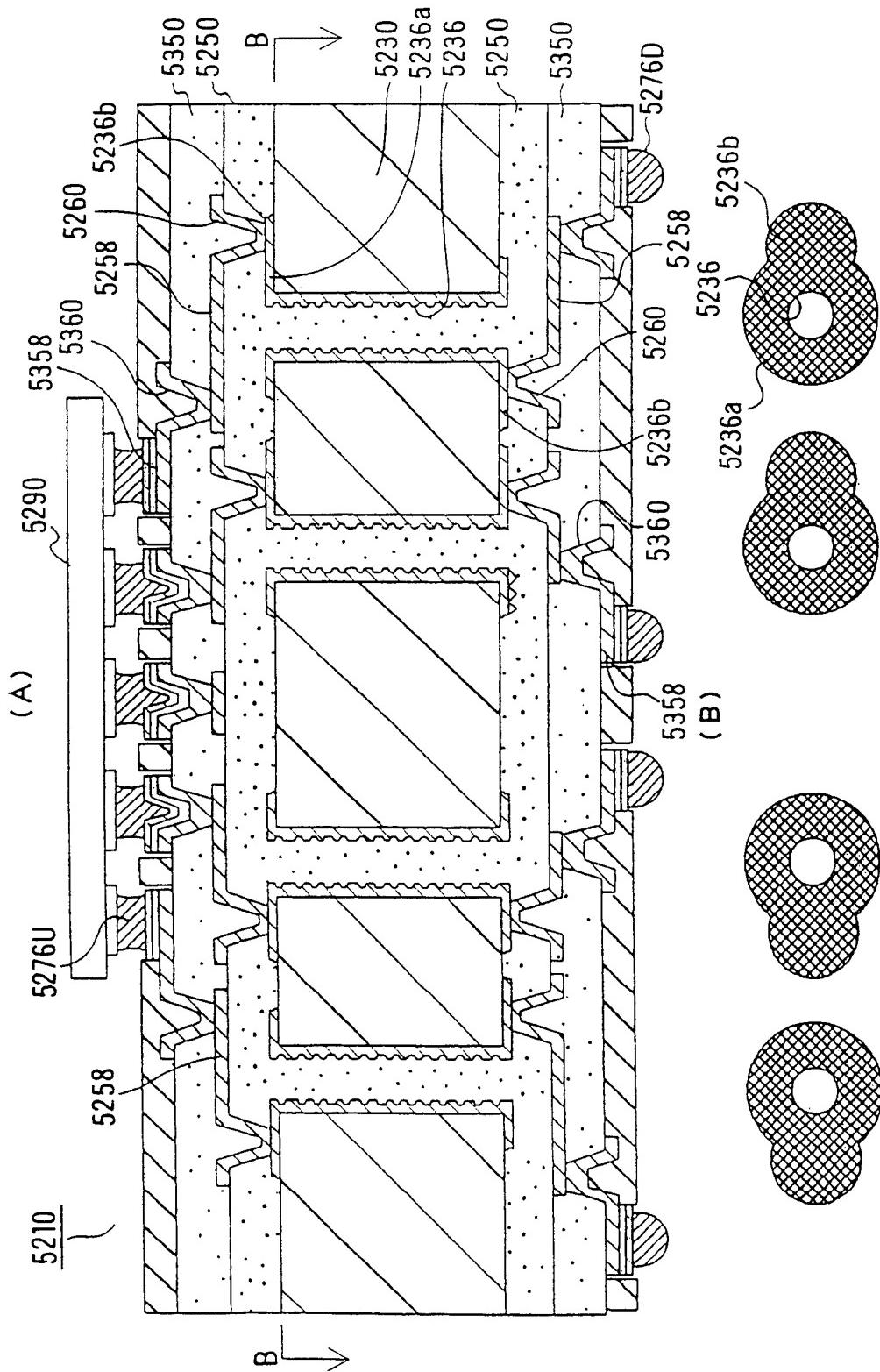


図 3 9

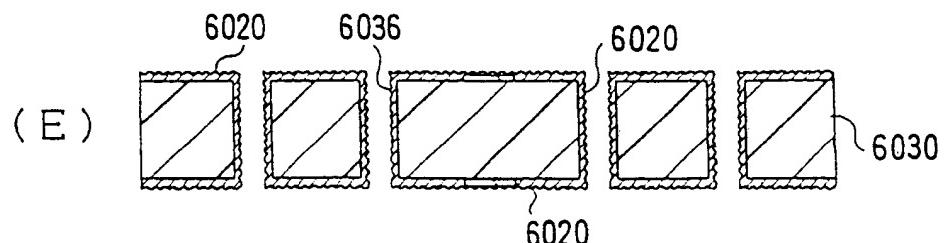
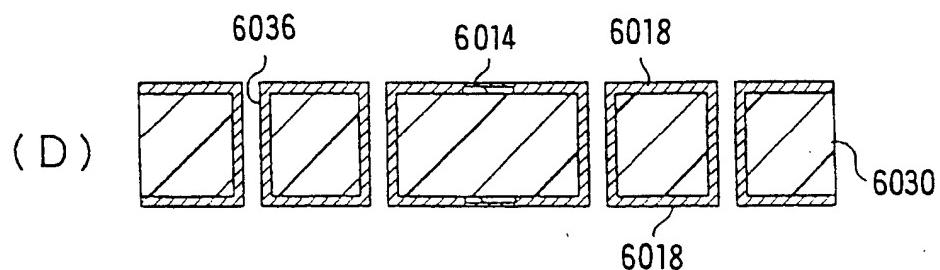
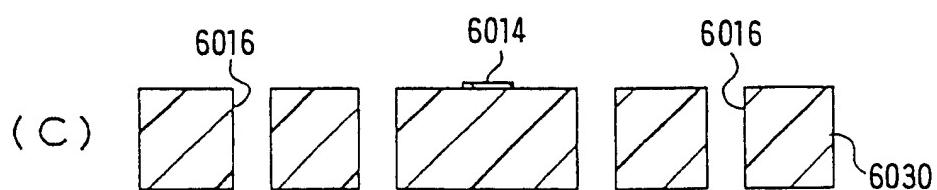
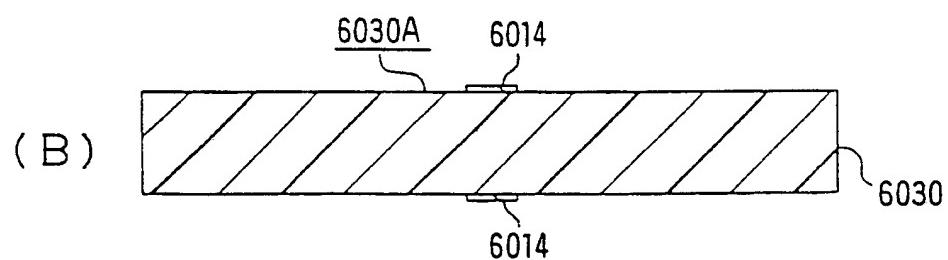
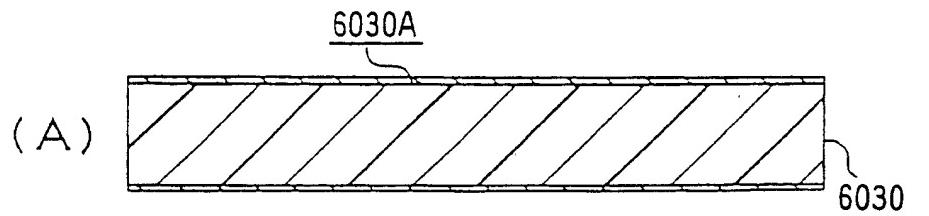
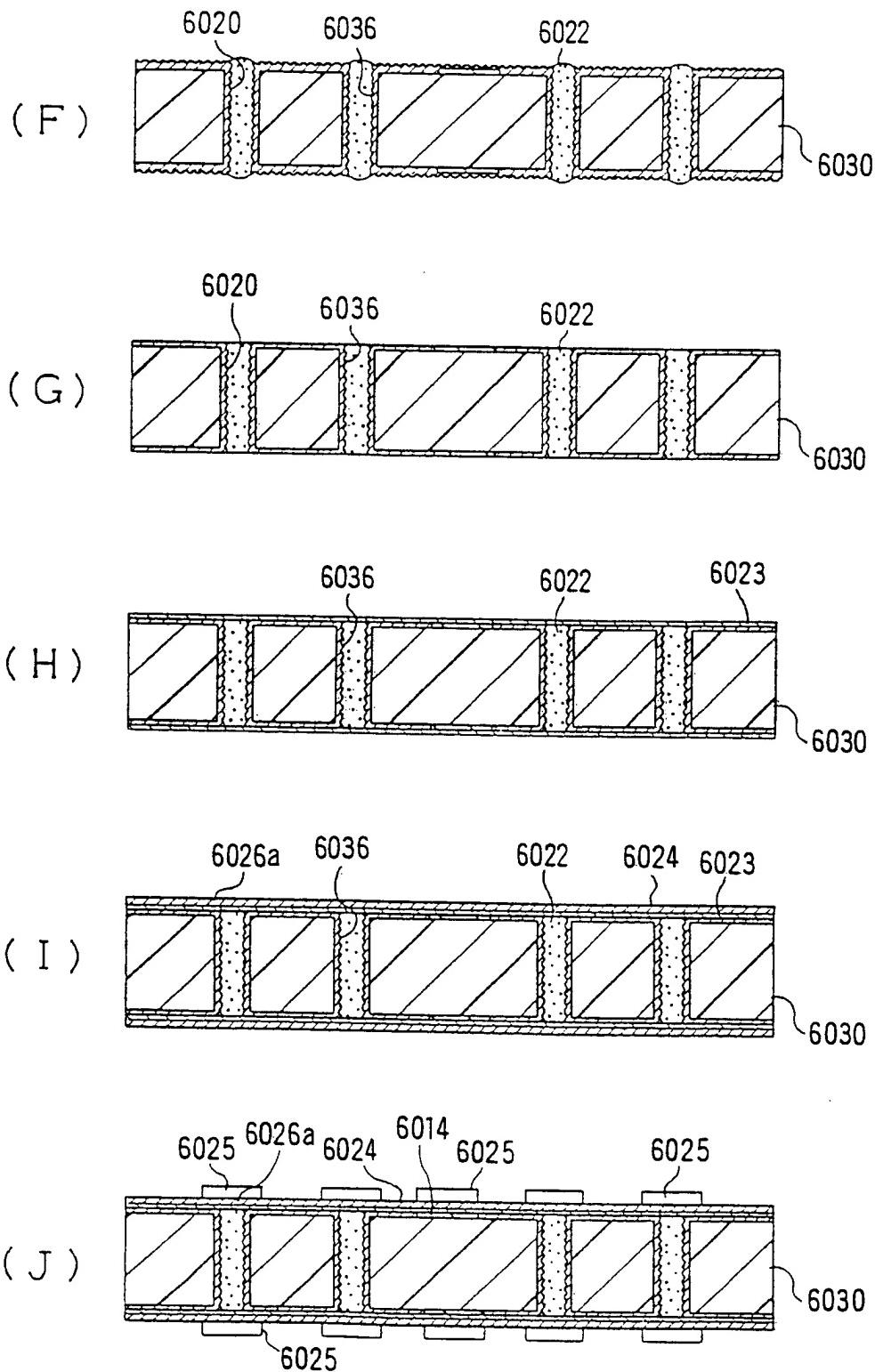


図 4 0



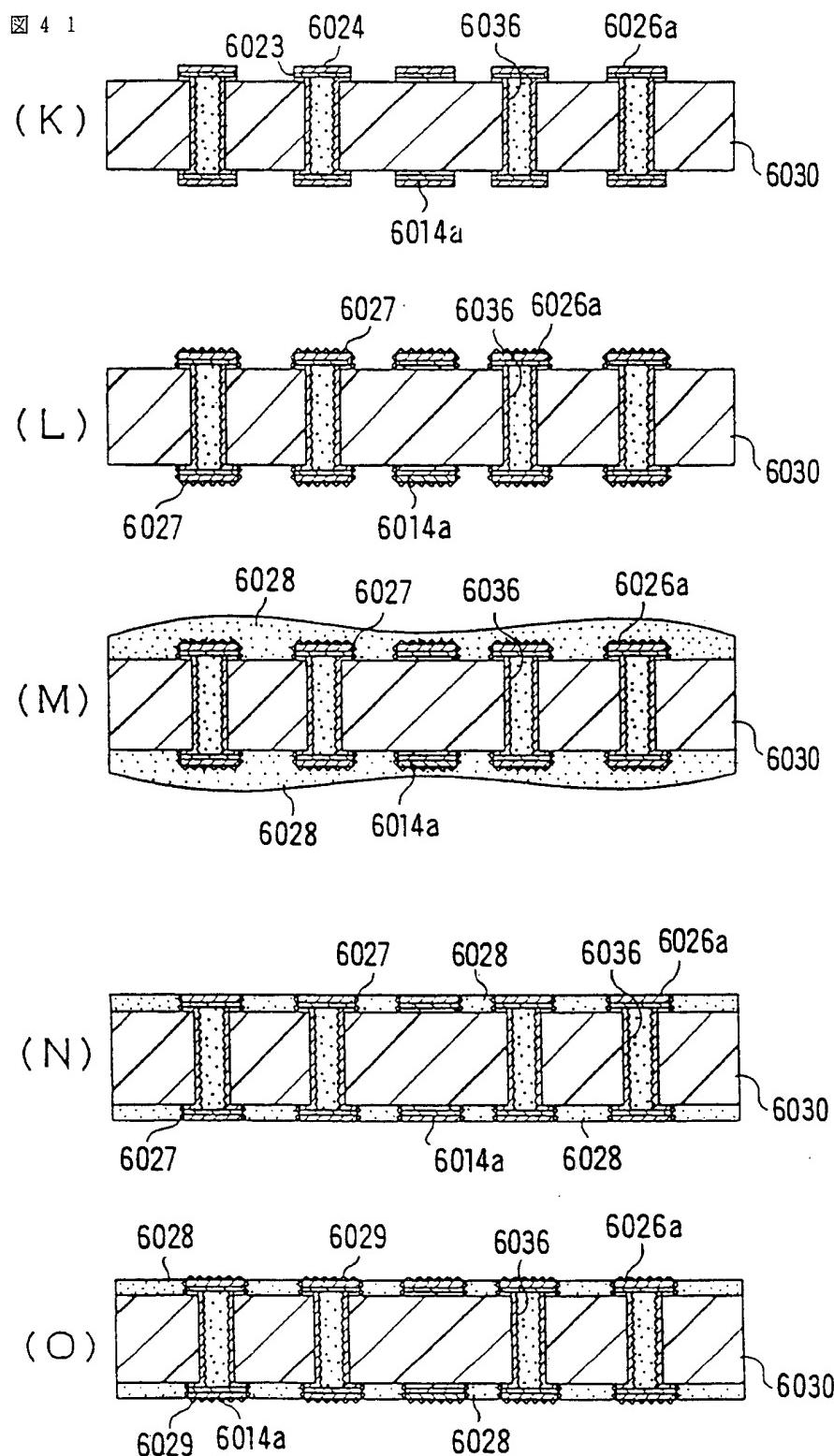


図 4 2

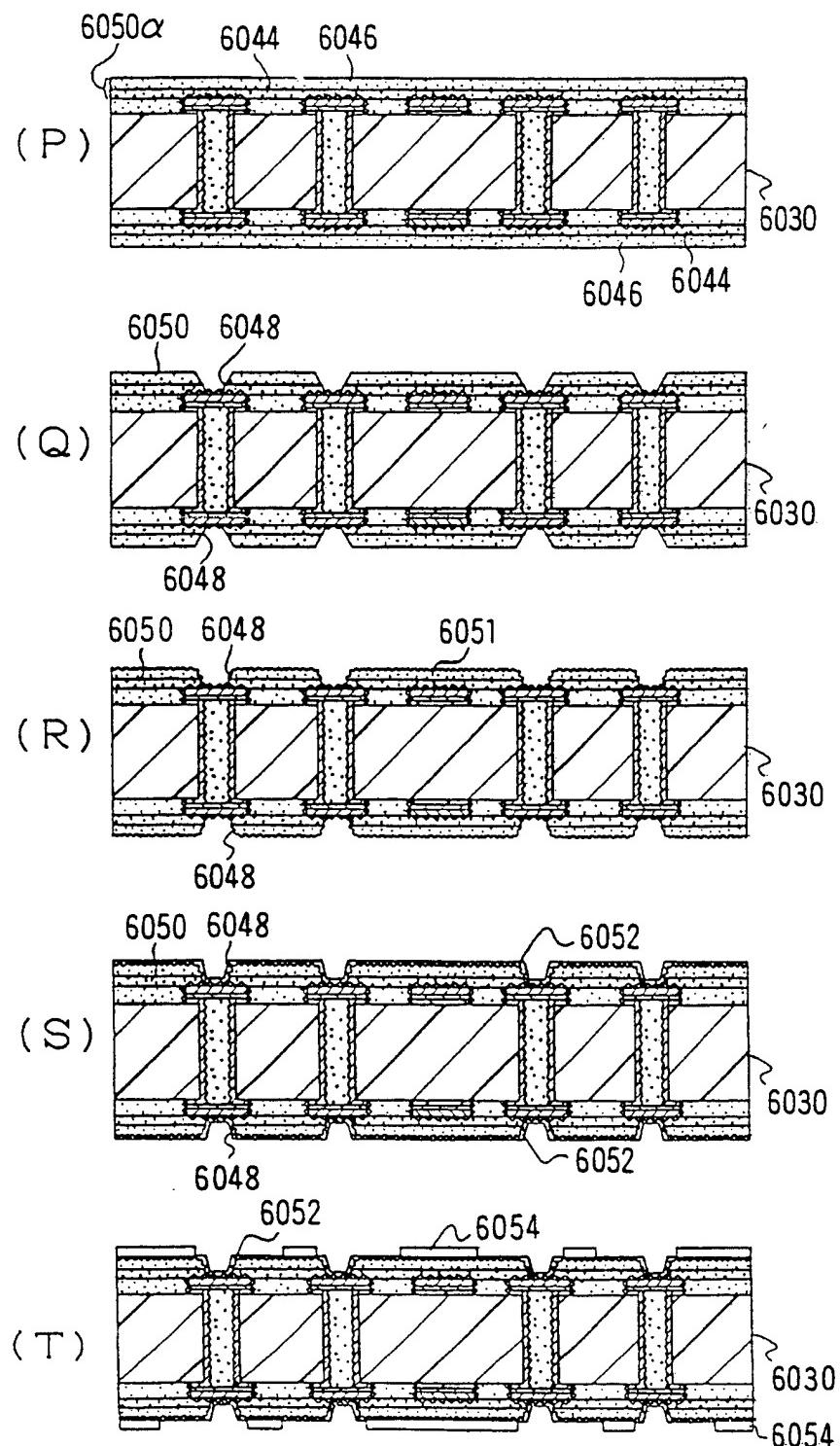


図 4 3

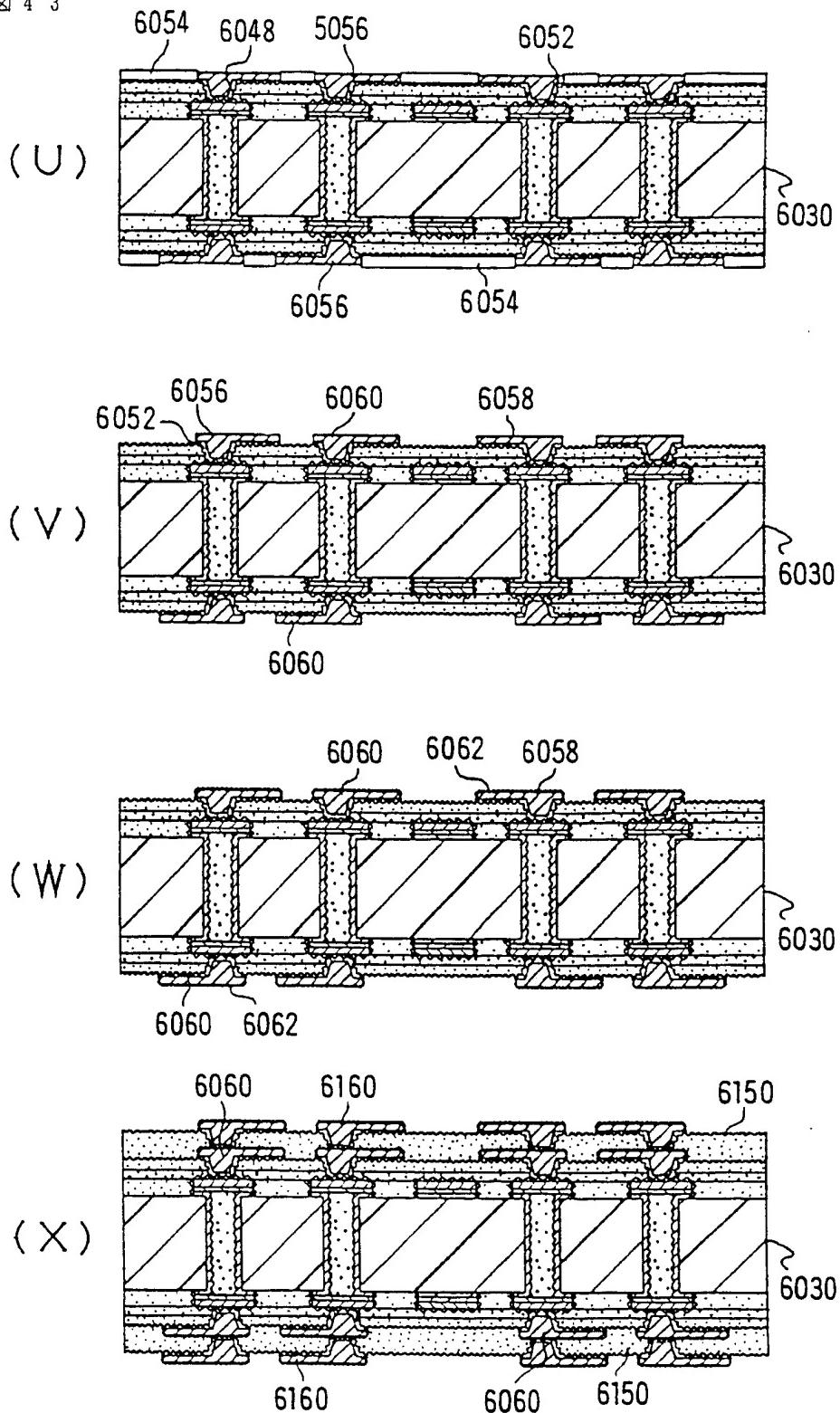


图 4 4

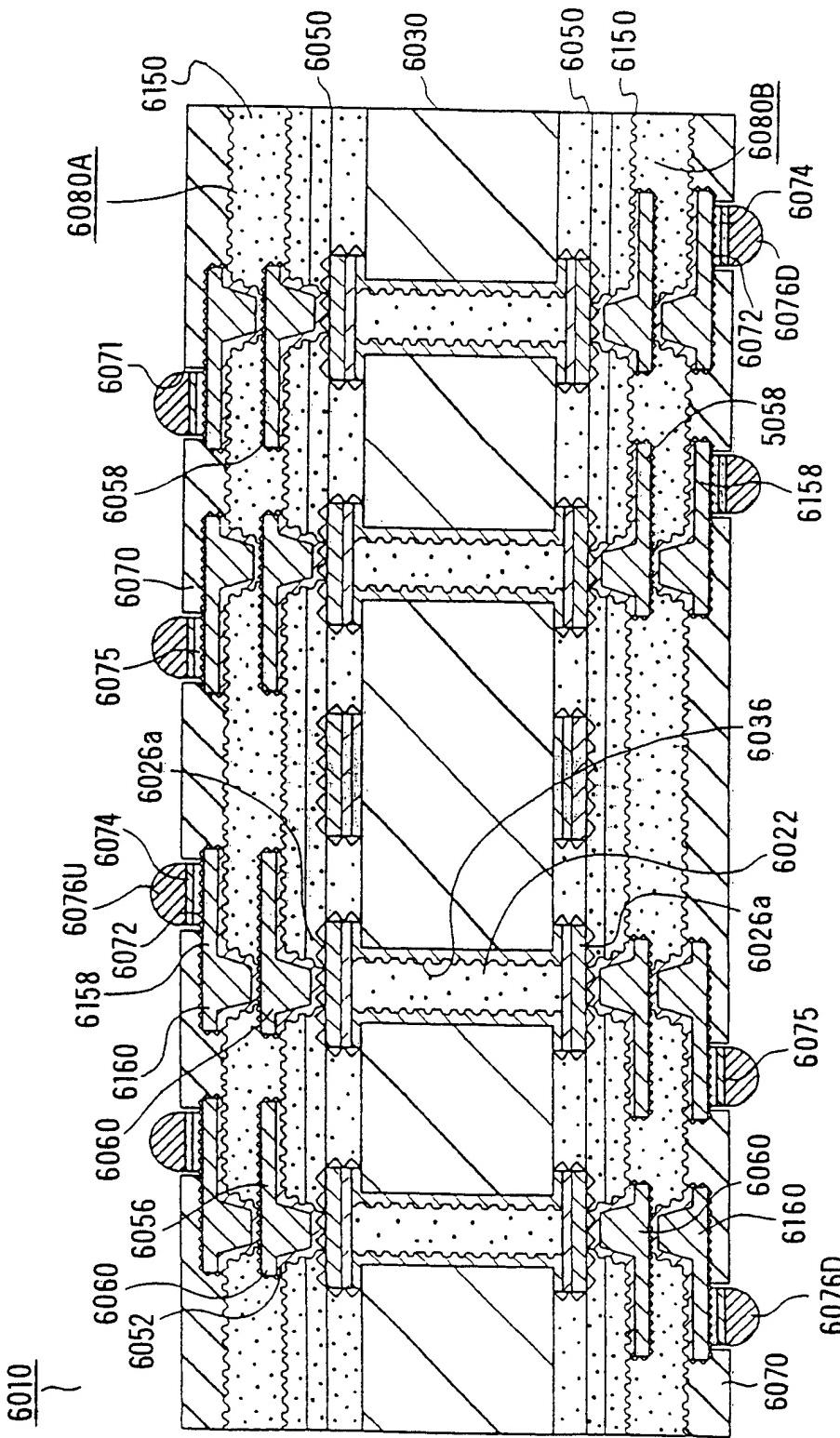


図 4 5

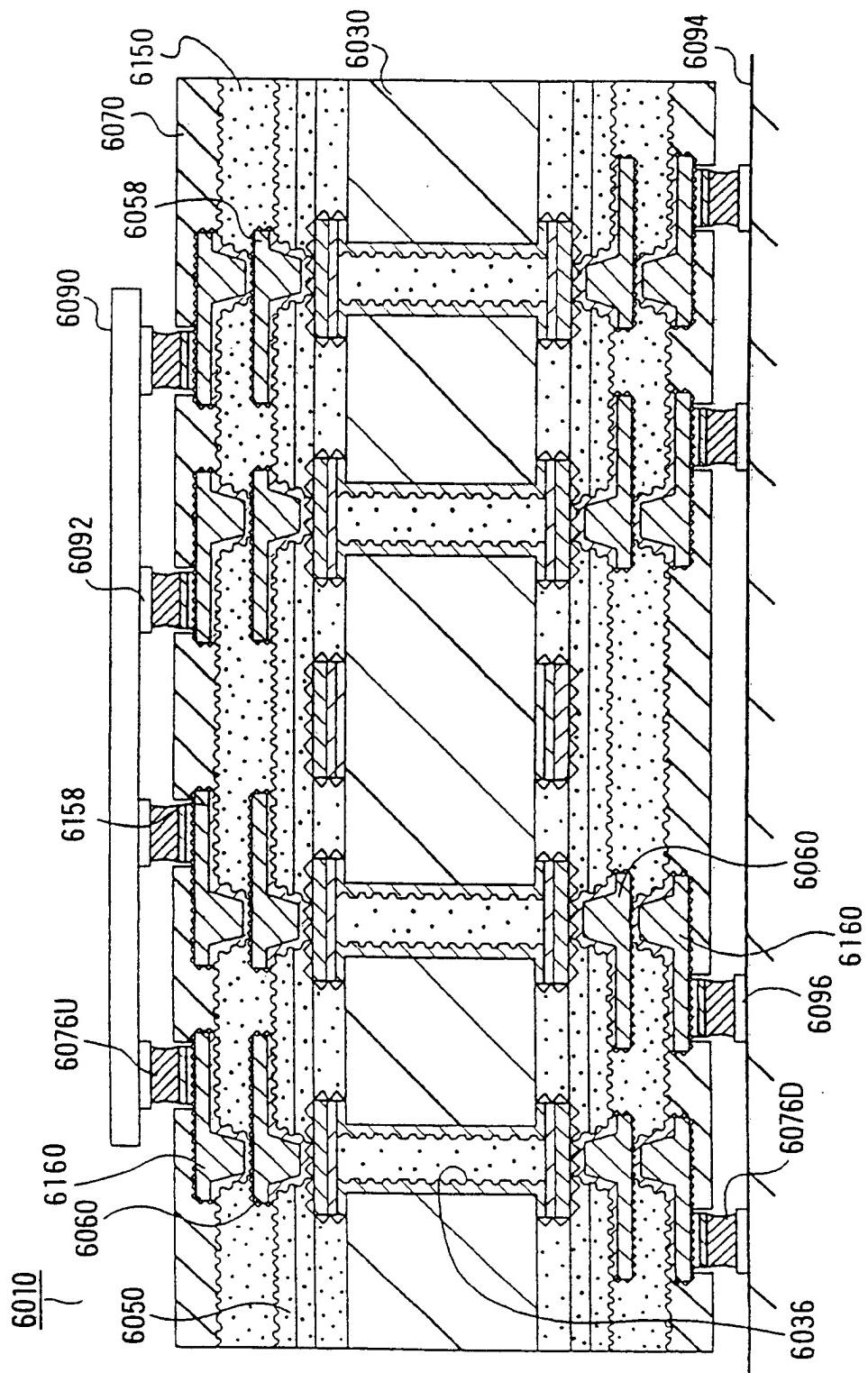


図 4 6

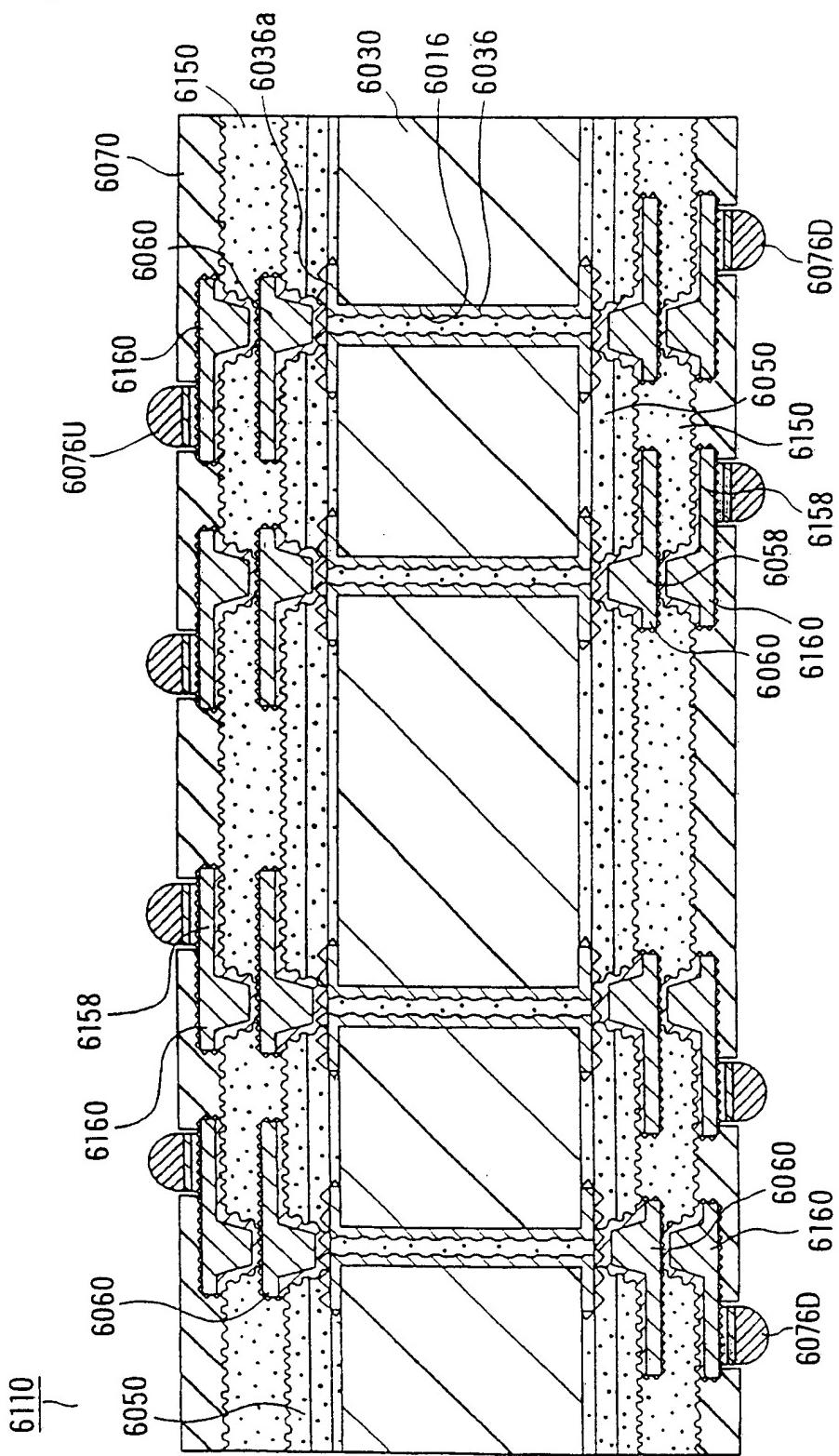
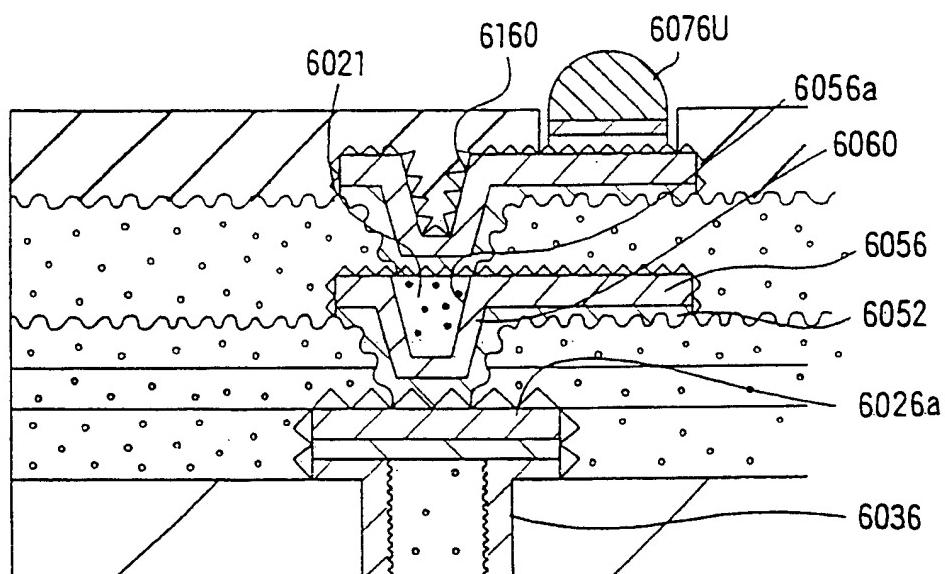


図 4 7

(A)



(B)

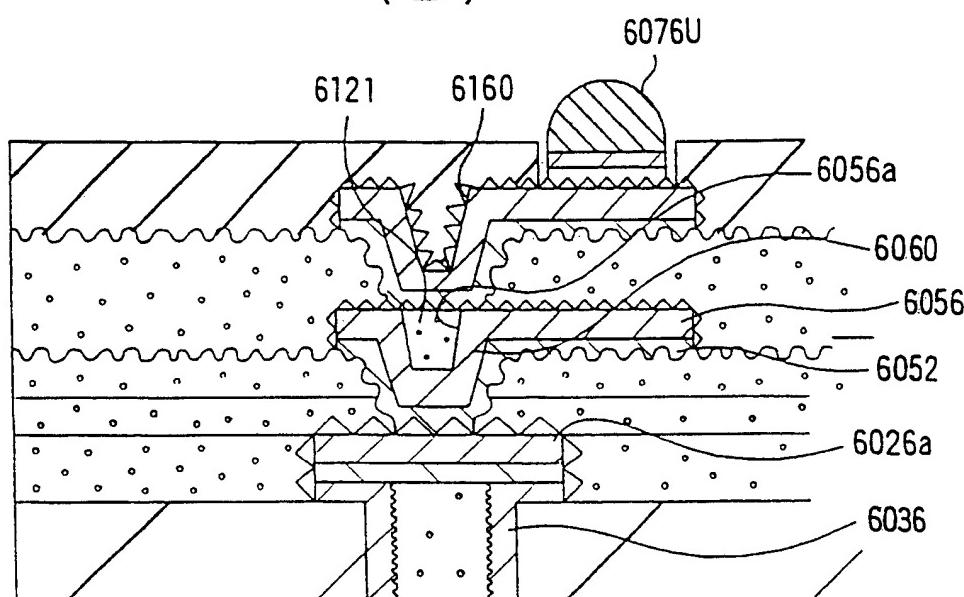


図 4 8

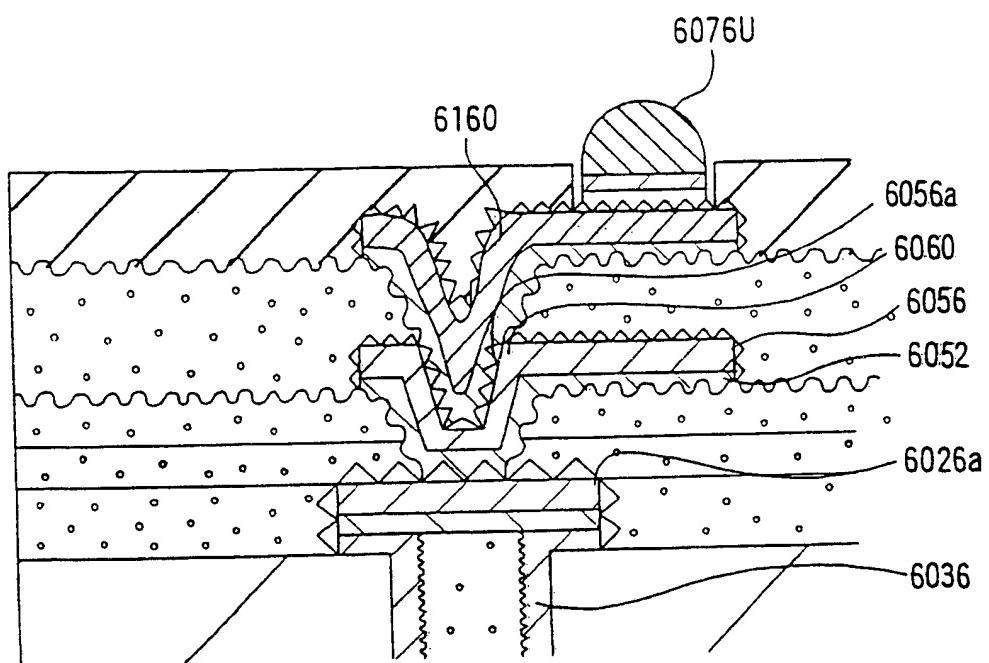


図 4 9

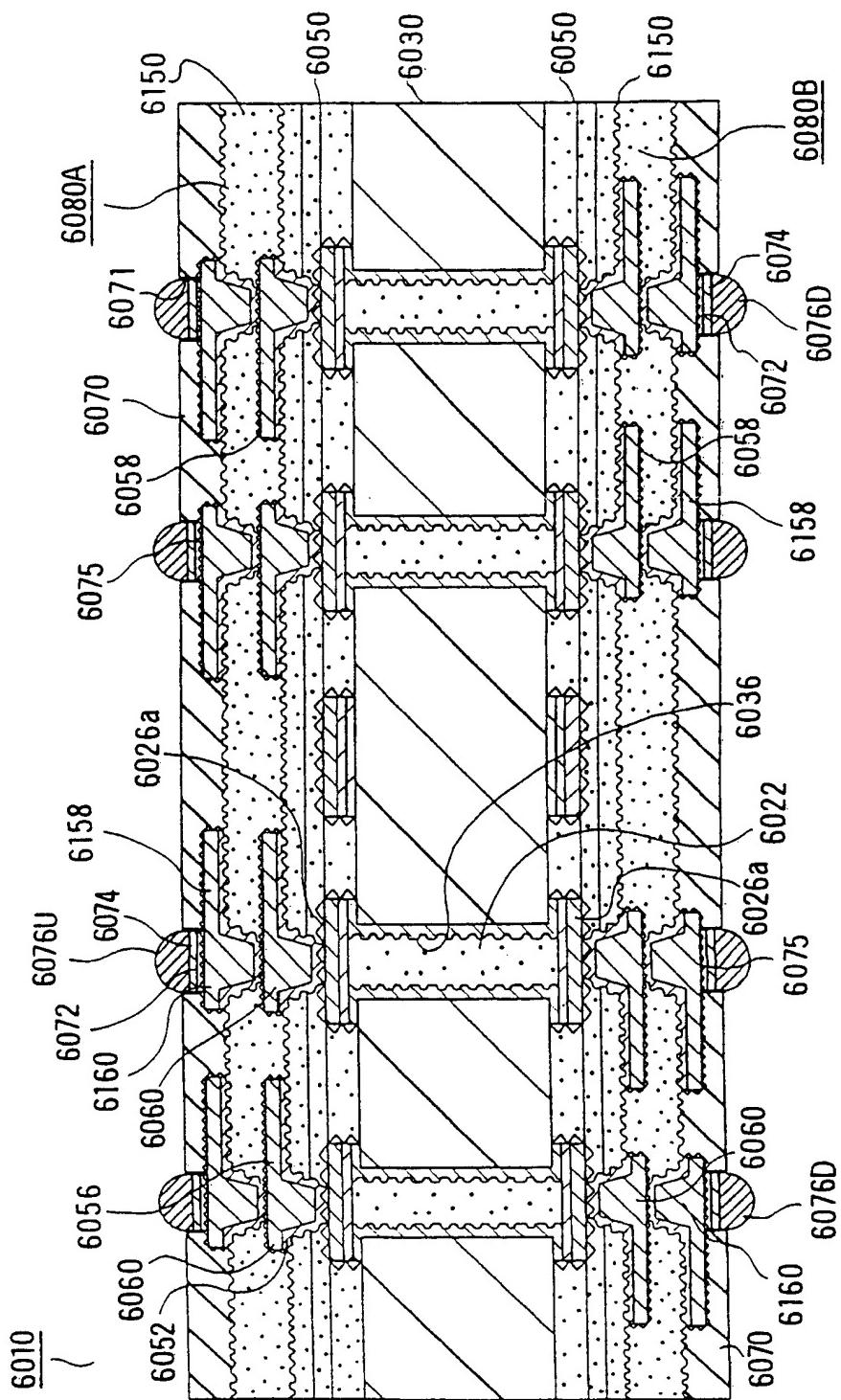
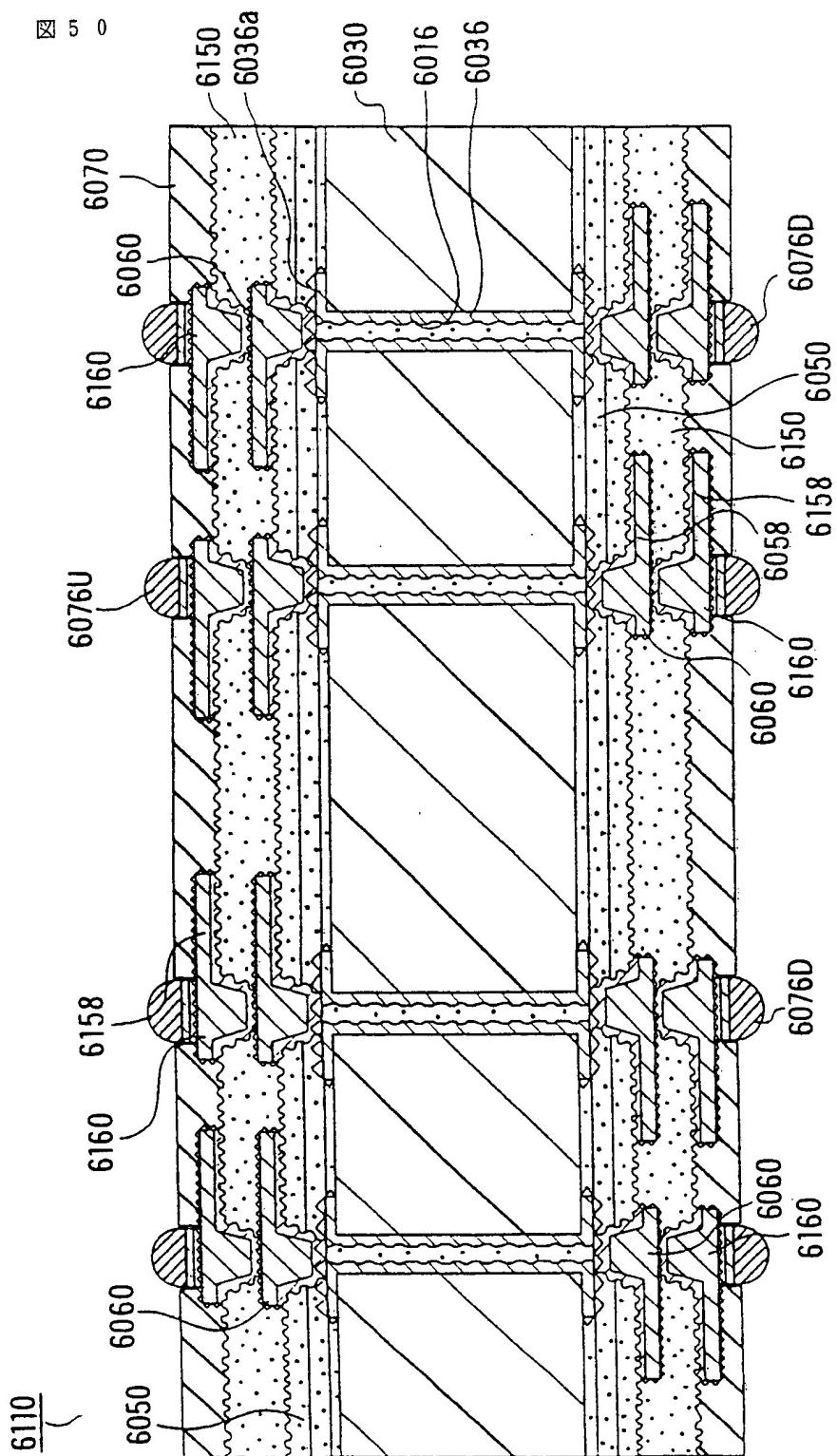


图 5 0



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ H05K3/18, H05K3/46, H05K1/09
C25D5/18, C23C18/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ H05K3/18, H05K3/46, H05K1/09
C25D5/18, C23C18/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-48099, A (Ebara Yuujiraito K.K.), 18 February, 1992 (18.02.92) (Family: none)	1, 2
A	JP, 7-336017, A (Hitachi, Ltd.), 22 December, 1995 (22.12.95) (Family: none)	3-8
A	JP, 8-319597, A (Totoku Electric Co., Ltd.), 03 December, 1996 (03.12.96) (Family: none)	1-8
A	JP, 9-289375, A (Kyocera Corporation), 04 November, 1997 (04.11.97) (Family: none)	9-13
A	JP, 1-263278, A (Nippon Mining Co., Ltd.), 19 October, 1989 (19.10.89) (Family: none)	14-21
A	JP, 51-90475, A (Hitachi, Ltd.), 07 August, 1976 (07.08.76) (Family: none)	14-21
A	JP, 7-321456, A (NEC Corporation), 08 December, 1995 (08.12.95) (Family: none)	22-24

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 10 December, 1999 (10.12.99)	Date of mailing of the international search report 21 December, 1999 (21.12.99)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05003

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-4254, A (IBIDEN CO., LTD.), 06 January, 1998 (06.01.98) (Family: none)	22-24
X	JP, 2-238691, A (Hitachi Condenser Co., Ltd.), 20 September, 1990 (20.09.90) (Family: none)	25-26
A	JP, 10-65340, A (Noda Screen K.K.), 06 March, 1998 (06.03.98) (Family: none)	27-31, 34
A	JP, 6-112649, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 22 April, 1994 (22.04.94) (Family: none)	27-31, 34
X	JP, 9-135077, A (IBIDEN CO., LTD.), 20 May, 1997 (20.05.97) (Family: none)	32
A	JP, 4-174596, A (NEC Corporation), 22 June, 1992 (22.06.92) (Family: none)	33
A	JP, 3-3296, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 January, 1991 (09.01.91) (Family: none)	35, 36
A	JP, 5-287583, A (Okuno Chem. Ind. Co., Ltd.), 02 November, 1993 (02.11.93) (Family: none)	35, 36
X	JP, 9-199855, A (Sony Corporation), 31 July, 1997 (31.07.97) (Family: none)	37
Y	JP, 9-199855, A (Sony Corporation), 31 July, 1997 (31.07.97) (Family: none)	38, 39, 40, 42 44-46
Y	JP, 9-246730, A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.), 19 September, 1997 (19.09.97) (Family: none)	38, 39
Y	JP, 9-199854, A (NEC Corporation), 31 July, 1997 (31.07.97) (Family: none)	40, 42, 44-46
Y	JP, 6-314883, A (IBIDEN CO., LTD.), 08 November, 1994 (08.11.94) (Family: none)	44
Y	JP, 6-232555, A (CMK CORPORATION), 19 August, 1994 (19.08.94) (Family: none)	45
A	JP, 9-331155, A (Elna Co., Ltd.), 22 December, 1997 (22.12.97) (Family: none)	40-46

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05003

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))
 Int. C16 H05K3/18 H05K3/46 H05K1/09
 C25D5/18 C23C18/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))
 Int. C16 H05K3/18 H05K3/46 H05K1/09
 C25D5/18 C23C18/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 4-48099, A (荏原ユージライト株式会社) 18. 2月. 1992 (18. 02. 92) (ファミリーなし)	1, 2
A	J P, 7-336017, A (株式会社日立製作所) 22. 12 月. 1995 (22. 12. 95) (ファミリーなし)	3-8
A	J P, 8-319597, A (東京特殊電線株式会社) 3. 12 月. 1996 (03. 12. 96) (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 9-289375, A (京セラ株式会社) 4. 11月. 1 997 (04. 11. 97) (ファミリーなし)	9-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
10. 12. 99

国際調査報告の発送日
21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)
中川隆司 印
3S 8509

電話番号 03-3581-1101 内線 3390

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	J P, 1-263278, A (日本鉱業株式会社) 19. 10月. 1989 (19. 10. 89) (ファミリーなし)	14-21
A	J P, 51-90475, A (株式会社日立製作所) 7. 8月. 1976 (07. 08. 76) (ファミリーなし)	14-21
A	J P, 7-321456, A (日本電気株式会社) 8. 12月. 1995 (08. 12. 95) (ファミリーなし)	22-24
A	J P, 10-4254, A (イビデン株式会社) 6. 1月. 1998 (06. 01. 98) (ファミリーなし)	22-24
X	J P, 2-238691, A (日立コンデンサ株式会社) 20. 9月. 1990 (20. 09. 90) (ファミリーなし)	25-26
A	J P, 10-65340, A (株式会社野田スクリーン) 6. 3月. 1998 (06. 03. 98) (ファミリーなし)	27-31, 34
A	J P, 6-112649, A (三菱瓦斯化学株式会社) 22. 4月. 1994 (22. 04. 94) (ファミリーなし)	27-31, 34
X	J P, 9-135077, A (イビデン株式会社) 20. 5月. 1997 (20. 05. 97) (ファミリーなし)	32
A	J P, 4-174596, A (日本電気株式会社) 22. 6月. 1992 (22. 06. 92) (ファミリーなし)	33
A	J P, 3-3296, A (旭化成工業株式会社) 9. 1月. 1991 (09. 01. 91) (ファミリーなし)	35, 36
A	J P, 5-287583, A (奥野製薬工業株式会社) 2. 11月. 1993 (02. 11. 93) (ファミリーなし)	35, 36
X	J P, 9-199855, A (ソニー株式会社) 31. 7月. 1997 (31. 07. 97) (ファミリーなし)	37
Y	J P, 9-199855, A (ソニー株式会社) 31. 7月. 1997 (31. 07. 97) (ファミリーなし)	38, 39, 40, 42 44-46
Y	J P, 9-246730, A (三井金属鉱業株式会社) 19. 9月. 1997 (19. 09. 97) (ファミリーなし)	38, 39
Y	J P, 9-199854, A (日本電気株式会社) 31. 7月. 1997 (31. 07. 97) (ファミリーなし)	40, 42, 44-46
Y	J P, 6-314883, A (イビデン株式会社) 8. 11月. 1994 (08. 11. 94) (ファミリーなし)	44
Y	J P, 6-232555, A (日本シイエムケイ株式会社) 19. 8月. 1994 (19. 08. 94) (ファミリーなし)	45
A	J P, 9-331155, A (エルナー株式会社) 22. 12月. 1997 (22. 12. 97) (ファミリーなし)	40-46